

Alma Mater Studiorum - Università di Bologna

SCUOLA DI SCIENZE

Dipartimento di Chimica Industriale “Toso Montanari”

Corso di Laurea Magistrale in

Chimica Industriale

Classe LM-71 - Scienze e Tecnologie della Chimica Industriale

**Sintesi e caratterizzazione di nuovi sistemi
tiofenici contenenti benzotiadiazolo**

Tesi di laurea sperimentale

CANDIDATO

Domenico Frisoli

RELATORE

Prof. Massimiliano Lanzi

CORRELATORE

Dott. Francesco P. Di Nicola

Sessione II

Anno Accademico 2013-2014

Indice

1. Introduzione	1
1.1 Polimeri conduttori	1
1.1.1 Drogaggio	3
1.1.2 Fattori che influenzano il band gap	4
1.1.3 Teoria donator-accettore	6
1.2 Politiofeni e polialchiltiofeni.....	7
1.2.1 Isomeria strutturale nei P3AT	8
1.3 Poli(3-alchiltiofeni): metodi di sintesi	9
1.3.1 Sintesi elettrochimica	10
1.3.2 Sintesi chimiche non regioregolari	11
1.3.3 Sintesi chimiche regiospecifiche.....	13
1.4 Principali Applicazioni.....	15
1.4.1 Celle solari bulk heterojunction (BHJ)	16
1.4.2 Polimeri double-cable: accettore e donatore nella stessa molecola	17
1.4.3 Diodi polimerici ad emissione di luce (pLEDs)	17
1.4.4 Altre applicazioni	18
2. Risultati e discussione	19
2.1 Premessa	19
2.2 Scopo	19
2.3 Sintesi	20
2.3.1 Sintesi del 3-(6-bromoesil)tiofene (T6Br)	20
2.3.2 Sintesi del 3-(6-metossiesil)tiofene (T6OMe).....	22
2.3.3 Sintesi del 2-bromo3-(6-metossiesil)tiofene (BT6OMe)	22
2.3.4 Sintesi del 4,7-dibromo-2,1,3 benzotiadiazolo (DBBTZ).....	23
2.3.5 Sintesi del trimero 4,7-bis[3-(6-metossiesil)-2-tienil]-2,1,3-benzotiadiazolo (TBT)	23
2.4 Caratterizzazione NMR.....	24
2.5 Caratterizzazione FT-IR.....	27
2.6 Caratterizzazione UV-VIS.....	29
2.7 Realizzazione delle celle fotovoltaiche.....	29
2.7.1 Realizzazione dell'anodo tramite etching superficiale	29
2.7.2 Deposizione del film di PEDOT:PSS	30
2.7.3 Realizzazione dello strato fotoattivo	30
2.7.4 Realizzazione del catodo di alluminio	30

2.7.5 Misura dell'efficienza del dispositivo fotovoltaico.....	31
2.8 Conclusioni	33
3. Parte sperimentale	34
3.1 Sintesi del 3-[6-(p-metossifenossi)esil]tiofene (T6P)	34
3.2 Sintesi del 3-(6-bromoesil)tiofene (T6Br).....	35
3.3 Sintesi del 3-(6-metossiesil)tiofene (T6OMe).....	35
3.4 Sintesi del 2-bromo-3-(6-metossiesil)tiofene (BT6OMe)	36
3.5 Sintesi del 4,7-dibromo-2,1,3-benzotiadiazolo (DBBTZ)	36
3.6 Sintesi del trimero 4,7-bis[3-(6-metossiesil)-2-tienil]-2,1,3-benzotiadiazolo (TBT)	37
3.7 Realizzazione delle celle fotovoltaiche.....	38
3.7.1 Realizzazione dell'anodo tramite etching superficiale	38
3.7.2 Deposizione del film di PEDOT:PSS	38
3.7.3 Realizzazione dello strato fotoattivo.....	39
3.7.4 Realizzazione del catodo di alluminio	39
Bibliografia.....	41

1. INTRODUZIONE

1.1 POLIMERI CONDUTTORI

I materiali plastici sono noti a tutti per la loro grande facilità di lavorazione, l'economicità e per le caratteristiche di isolamento elettrico e termico.

I primi ad avere l'intuizione di una plastica elettricamente conduttiva furono Natta e il suo gruppo di ricerca che nel 1958 sintetizzarono il poliacetilene (PA) con configurazione trans polimerizzando l'acetilene e usando come catalizzatore $\text{Al}(\text{Et})_3/\text{Ti}(\text{OPr})_4$ in esano.

Il prodotto ottenuto era un polimero coniugato lineare ad elevata cristallinità e peso molecolare e si presentava come una polvere rossa scarsamente solubile e instabile all'aria; per questo il progetto fu subito accantonato.

Negli anni '70 il professor Shirakawa riprese gli studi iniziati da Natta riuscendo ad ottenere un film flessibile utilizzando l'acetilene come monomero e catalizzatori di tipo Ziegler-Natta.

Nel 1977 MacDiarmid, Shirakawa ed Heeger scoprirono una importantissima caratteristica dei polimeri coniugati, ovvero la possibilità di renderli elettricamente conduttivi mediante un opportuno drogaggio. Tale scoperta e i successivi studi vennero riconosciuti ai tre scienziati con l'attribuzione del premio Nobel nel 2000. [1]

Gli studi condotti sul PA mostrarono che esso poteva essere sintetizzato sotto forma di due isomeri configurazionali: alla temperatura di -78°C si otteneva l'isomero cis puro al 98%, di color rame. L'isomero trans, dal color argentato, veniva ottenuto a 150° , mentre a temperatura ambiente si otteneva una miscela cis:trans 60:40. Sia il cis che il trans risultarono avere delle conducibilità modeste, ma da alcuni studi condotti con spettroscopia IR Shirakawa notò come il poliacetilene su film diminuisse la sua trasmittanza in presenza di fumi di bromo o cloro per poi tornare a valori più alti dopo una completa alogenazione del polimero. Da queste osservazioni iniziò la collaborazione con Heeger e MacDiarmid che studiarono il comportamento del poliacetilene esposto ai fumi di cloro e bromo o drogato con pentafluoruro di arsenico.

I valori di conducibilità ottenuti furono incoraggianti, riuscendo a spaziare da valori tipici dei semiconduttori fino a quelli dei metalli in base al trattamento a cui veniva sottoposto il PA.

Un'altra peculiarità di questi polimeri coniugati è l'elettrocromismo, ovvero il fenomeno di cambiamento del colore per effetto del diverso stato d'ossidazione in cui essi si presentano.

Le proprietà ottiche ed elettriche del poliacetilene permisero di gettare le basi per una comprensione più generalizzata delle proprietà di molti materiali policoniugati chiamati Intrinsically Conductive Polymers (ICPs).

Tali proprietà derivano dalla presenza di doppi legami coniugati lungo il backbone della macromolecola che generano una delocalizzazione elettronica, essenziale per la conducibilità del materiale.

I principali ICPs sono il poliparafenilene (PPP), il poliparafenilensolfuro (PPS), il poliparafenilenvinilene (PPV), la polianilina (PANI), il politiofene (PT), il polipirrolo (PPy), il poliisotianaftene (PITN) ed il polietilendiossiofene (PEDOT). Le relative strutture sono riportate nella figura 1.

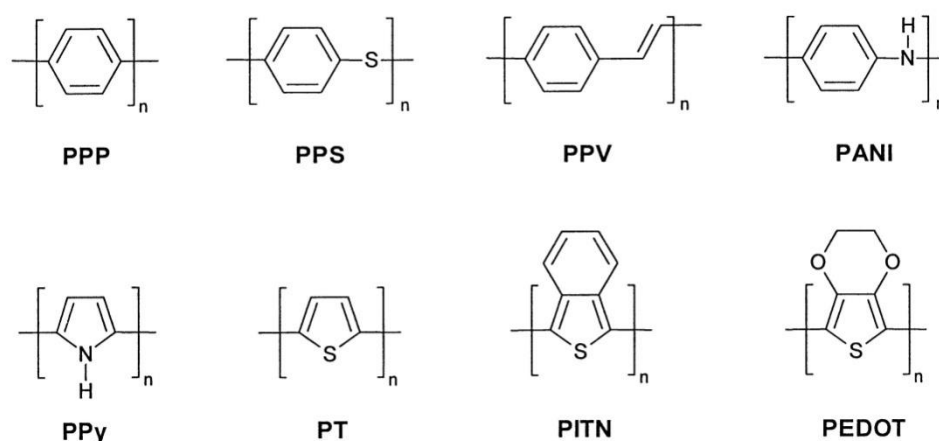


Figura 1. Struttura dei principali ICPs.

Il fenomeno della conducibilità elettrica nei polimeri può essere spiegato tramite il “modello a bande” sviluppato per i semiconduttori inorganici.

Nella figura 2 è schematizzata la formazione delle bande di valenza e di conduzione attraverso l'evoluzione dei livelli elettronici all'aumentare del numero di doppi legami coniugati. In pratica, per un numero di doppi legami coniugati molto elevato ($N=\infty$) si creano degli insiemi di livelli quasi isoenergetici tra loro che costituiscono, appunto, le bande.

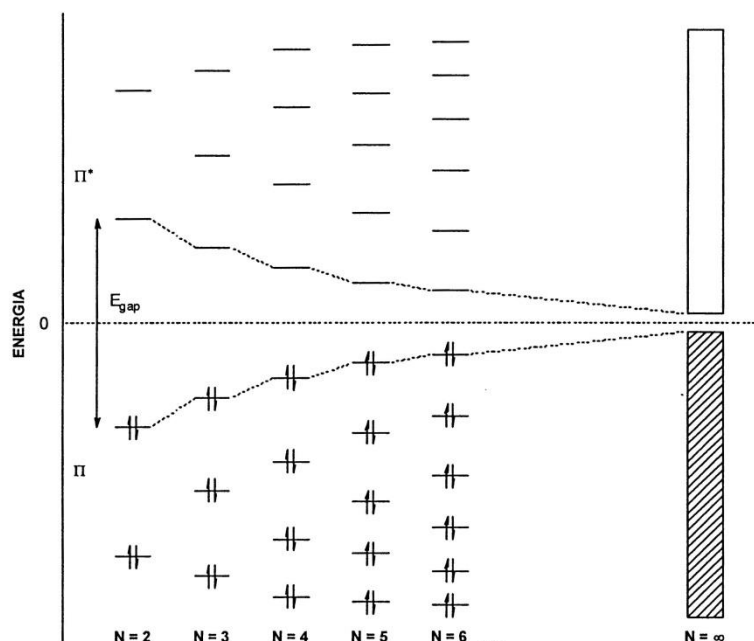


Figura 2. Schematizzazione del “modello a bande”.

Fornendo energia ad un sistema policoniugato si esegue un lavoro che fa sì che la distribuzione degli elettroni nella molecola allo stato eccitato, e la conseguente struttura molecolare, vengano modificate, così come le proprietà fisiche del sistema. Il tempo di vita medio dello stato energeticamente eccitato è brevissimo (fs-ms); l'energia può essere riemessa sotto forma di energia luminosa (fluorescenza) e il sistema ritorna nello stato fondamentale o, con opportuni accorgimenti, può essere trasformata in energia elettrica.

1.1.1 Drogaggio

Per ottenere alti valori di conducibilità i polimeri devono essere drogati mediante trasferimento di carica con opportune specie chimiche. Il concetto chimico di drogaggio si basa sul fatto che gli elettroni dei legami π mostrano un basso potenziale di ionizzazione e sono facilmente polarizzabili.

Tale drogaggio può essere effettuato con sostanze elettrone-accettrici (in questo caso si parla di drogaggio p) oppure con sostanze elettrone-donatrici (drogaggio n).

Nel primo caso si determina una reazione di trasferimento di carica dalla molecola del polimero a un reattivo accettore di elettroni. Nel secondo caso il reattivo si comporta da donatore di elettroni generando nel polimero siti con aumentata carica elettronica.

L'agente drogante determina l'apertura del doppio legame carbonio-carbonio con formazione di due elettroni spaiati sui due orbitali p_z . Se una molecola di elettrone-accettore (come ad esempio acidi di Lewis quali FeCl_3 , I_2 , AlCl_3) strappa un elettrone del doppio legame avviene un trasferimento di carica e il polimero si carica positivamente. Si è quindi generato localmente un difetto elettronico, chiamato radicalcatione o polarone che dà anche origine a proprietà magnetiche; nel caso in cui la stechiometria e la termodinamica lo permettano, due molecole di drogante reagiscono prelevando entrambi gli elettroni dai due orbitali p_z così da generare un dicatione o bipolarone ($2+$) diamagnetico, come riportato nella figura 3.

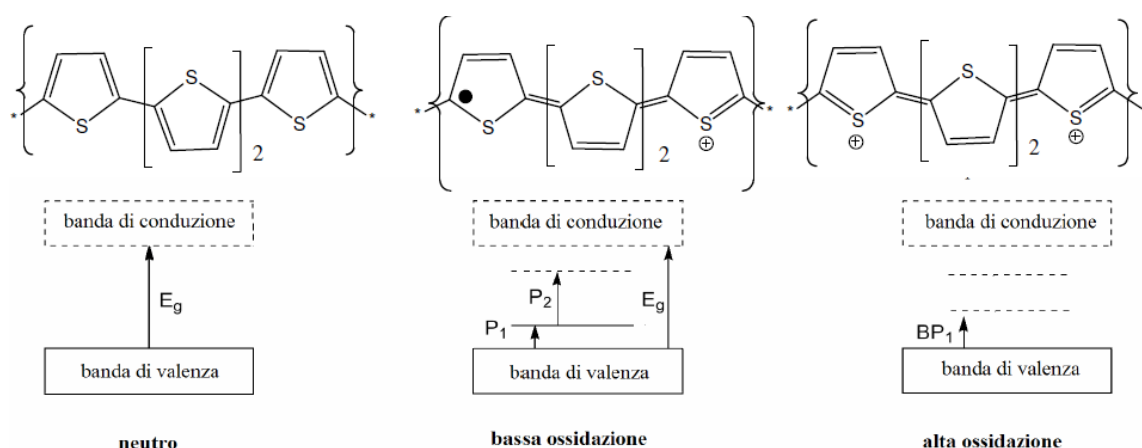


Figura 3. Polaroni e bipolaroni a seconda dell'entità di drogaggio.

Analogamente, le reazioni con elettrone-donatori (metalli alcalini in fase vapore e ammoniaca liquida) possono creare i radicalanioni o polaroni ($-$) oppure il dianione o bipolarone ($2-$).

In un polimero non coniugato le transizioni elettroniche possibili sono solo di tipo σ ma il gap energetico tra i livelli di legame ed antilegame, $E_{\text{gap}}(\sigma)$, risulta talmente elevato da impedire la conducibilità elettrica nel materiale.

1.1.2 Fattori che influenzano il band gap

Le proprietà elettroniche degli ICPs drogati dipendono dalle proprietà elettroniche del polimero semiconduttore allo stato neutro.

Secondo Roncali [2] il band gap di un polimero è correlato all'energia della lunghezza del legame alternato (E_{bla}), alla deviazione media dalla planarità (E_{Θ}), agli effetti elettronici induttivi e mesomerici del sostituente (E_{Sub}), all'energia di risonanza aromatica (E_{Res}) e alle interazioni intercatena (E_{Int}).

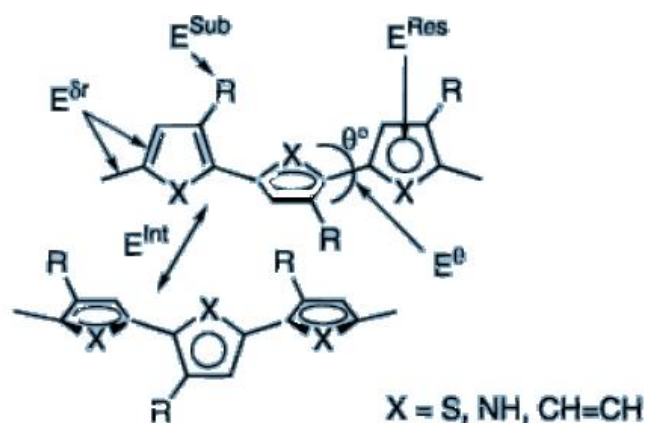


Figura 4. Rappresentazione schematica dei fattori che influenzano l' E_{gap} .

Studi teorici e sperimentali hanno rivelato che i sistemi coniugati monodimensionali sono instabili a causa degli effetti di coupling. Come risultato, la lunghezza di legame alternata fornisce un contributo importante come E_{bla} alla grandezza dell'energy gap.

L' E_{gap} dei polimeri conduttori è generalmente proporzionale all'energia di risonanza di ogni elettrone che è legato all'aromaticità del polimero. Polimeri policiclici aromatici mostrano strutture elettroniche diverse dal poliacetilene dovute al fatto che le loro forme mesomeriche sono energeticamente non equivalenti (aromatica e chinoide) e determinano il confinamento degli elettroni π negli anelli aromatici lungo l'intera catena. In molti esempi, la forma chinoide dei polimeri coniugati mostra un band gap più piccolo.

Oltre al carattere chinoide anche la presenza di doppietti liberi di eteroatomi in sistemi π -coniugati abbassa l'energy gap influenzando sull'energia aromatica di risonanza, anche se essi aumentano l'instabilità del polimero.

Legami singoli tra i cicli aromatici nella catena polimerica creano rotazione intranulare, che porta all'interruzione della coplanarità del sistema. È stato inoltre notato che i polimeri regioregolari, che hanno meno impedimenti alla libera rotazione, hanno E_{gap} più basso.

La presenza di gruppi elettron-donatori e gruppi elettron-accettori sulla catena polimerica influenza l' E_{gap} . Essi infatti vanno a modificare i livelli HOMO e LUMO del sistema π -coniugato. L'ultimo fattore importante riguardante il gap di banda è l'interazione tra le catene polimeriche, che può portare alla loro riorganizzazione in una fase condensata. Collegamenti intra o intercatena possono dare un contributo al band gap dei polimeri. Una schematizzazione di quanto enunciato finora, è riportata nella figura 5.

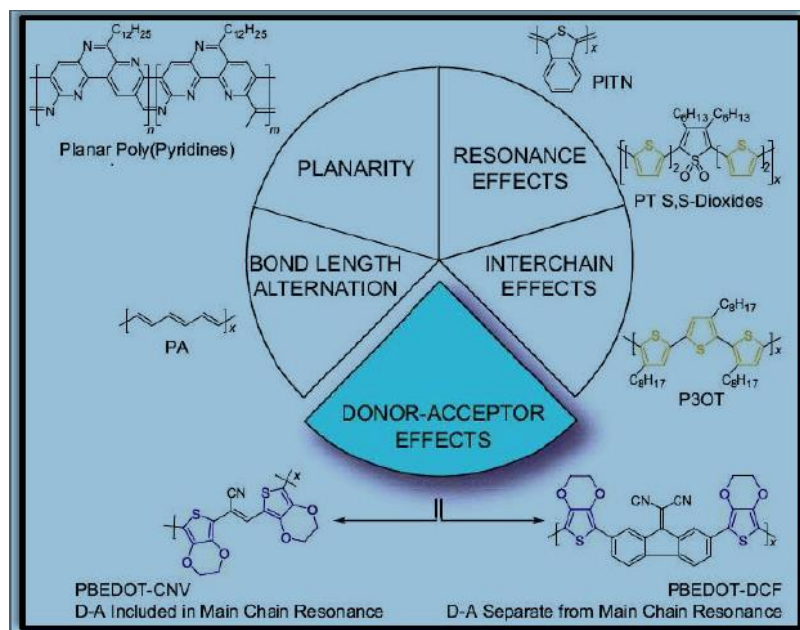


Figura 5. Fattori che influenzano il band gap

1.1.3 Teoria donator-accettore

I sistemi π -coniugati hanno guadagnato enorme attenzione grazie al loro elevato potenziale d'uso in molte applicazioni in cui il band gap dei materiali ha un ruolo fondamentale. Per questo motivo, sono stati sviluppati molti approcci per sintetizzare polimeri a basso E_{gap} : controllando la lunghezza di legame alternata (distorsione di Peierls), costruendo sistemi altamente planari, aumentando l'ordine intercatena, esaltando gli effetti di risonanza lungo la catena polimerica e usando l'approccio donator-accettore.

I polimeri donator-accettori possiedono generalmente un band gap più piccolo grazie ai fenomeni di risonanza che determinano un carattere chinoide più forte tra le due unità contigue. Inoltre l'ibridazione tra i livelli di energia, in particolare l'HOMO del donatore e il LUMO dell'accettore, restringono il gap di banda. Di conseguenza, per ottenere polimeri con E_g piccoli bisogna combinare l'unità donatrice (HOMO alto) con l'unità accettrice (LUMO basso).

Inoltre, l'approccio donator-accettore può aumentare notevolmente le proprietà ottiche dei polimeri; di conseguenza, essi possono essere utilizzati come diodi emettitori di luce, laser e altre applicazioni, come le celle fotovoltaiche (uno schema è riportato nella figura 6).

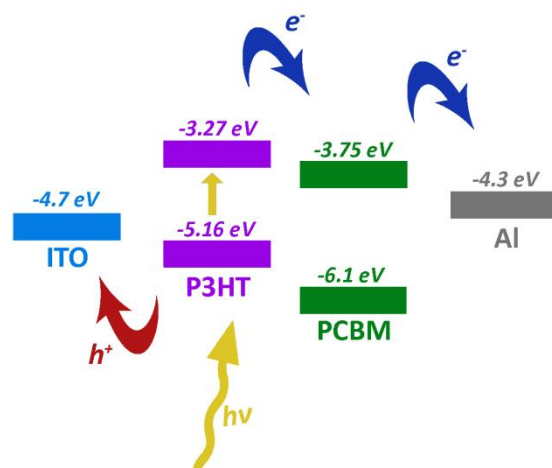


Figura 6. Schema del trasporto di carica in una cella fotovoltaica

1.2 POLITIOFENI E POLIALCHILTIOFENI

Il politiofene (PT) è uno dei polimeri intrinsecamente conduttori maggiormente studiati ed analizzati a causa delle sue proprietà, in particolare l'alta conducibilità raggiungibile (10-100 S/cm) e l'elevata stabilità dovuta all'alto potenziale redox. Tale polimero allo stato neutro risulta infatti stabile all'aria fino a 350°C e fino a 900°C in atmosfera inerte. Tuttavia, non risulta un materiale particolarmente adatto ad essere processato e formato a causa della sua insolubilità nei comuni solventi organici e della temperatura di degradazione che precede quella di fusione. Sembrerebbe preferibile, quindi, utilizzare differenti ICPs per scopi industriali; tuttavia alcuni studi recenti hanno mostrato l'esistenza di accorgimenti atti a sopperire alla scarsa lavorabilità del politiofene. In particolare, si è scoperto che attraverso l'aggiunta di determinati sostituenti in posizione 3 dell'anello tiofenico, il polimero che si ottiene risulta solubile, filmabile e fusibile rendendolo quindi lavorabile e caratterizzabile.

Nel caso in cui il sostituito sia una catena alchilica, si ottiene un poli(3-alchiltiofene), indicato come P3AT; la catena laterale funge da plastificante interno, ovvero diminuisce l'impaccamento allo stato solido dovuto al π -stacking degli anelli aromatici, rendendo così il polimero solubile e ben filmabile. In questo modo, però, si riduce la coplanarità degli anelli aromatici a causa dell'ingombro sterico introdotto dalla catena alchilica stessa; ciò influisce negativamente sulla delocalizzazione di carica lungo le catene polimeriche e sulla relativa conducibilità finale. Risulta quindi di notevole importanza la lunghezza del sostituito alchilico in termini di numeri di atomi di carbonio: una catena oligometilenica troppo ridotta non darebbe un adeguato effetto plastificante, mentre una eccessivamente estesa limiterebbe nuovamente la

solubilità del polimero, a causa delle interazioni che andrebbero ad instaurarsi tra le catene alchiliche delle diverse macromolecole presenti, influenzando negativamente anche la delocalizzazione elettronica.

Diversi studi hanno dimostrato che una lunghezza della catena alchilica pari a 4-6 atomi di carbonio garantisce la solubilità del polimero finale, senza disturbare troppo la planarità dello scheletro politiofenico.

1.2.1 Isomeria strutturale nei P3AT

Nel caso di un polialchiltiofene, l'introduzione di un sostituito nella posizione 3 dell'anello tiofenico comporta la perdita di simmetria nell'unità ripetente, dando origine nel polimero a una isomeria strutturale in base al tipo di concatenamento tra le due unità ripetenti adiacenti. Le tre differenti possibili diadi, ovvero testa-coda HT (2-5'), coda coda TT (5-5') e testa-testa HH (2-2') sono riportate nella figura 7, considerando i due anelli tiofenici sostituiti rispettivamente nelle posizioni 3 e 3'.

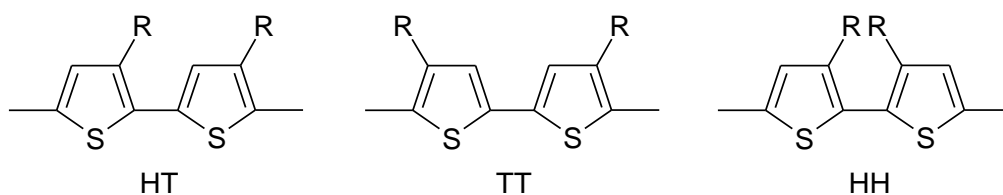


Figura 7. Diadi tipiche di un poli(3-alchiltiofene).

L'isomeria strutturale determina essenzialmente problemi legati all'estensione della coniugazione media nella catena polimerica, in quanto da essa derivano le proprietà elettroniche e le performance dei PATs. Infatti, come mostrato nella figura 7, un concatenamento TT o HH comporta deviazioni dalla co-planarità tra due unità monomeriche adiacenti a causa dell'ingombro sterico indotto dalle catene alchiliche laterali. Tale situazione implica una minor estensione della coniugazione media lungo la catena e, di conseguenza, una peggiore delocalizzazione elettronica. Viceversa, un concatenamento prevalente di tipo HT (P3ATs regioregolari) permette di evitare questo problema in quanto le catene laterali subiscono minori repulsioni e facilitano il mantenimento della co-planarità tra le unità ripetenti. Questo comporta una maggior delocalizzazione degli elettroni lungo le catene polimeriche con effetti positivi sulle proprietà elettroniche finali. Il discorso fatto per le diadi è valido anche per le triadi che si vengono a formare nel polimero. In questo caso, il tipo di concatenamento più favorevole per la planarità è quello HT-HT riportato nella figura 8.

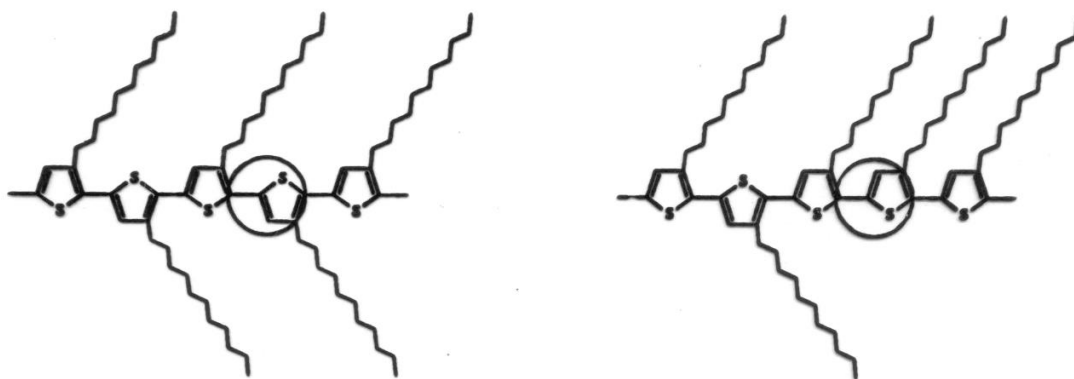


Figura 8. Concatenamento HT-HT: libera rotazione dei legami C-C, possibilità di conformazione planare

Il concatenamento HH-TT è quello che determina la maggiore repulsione sterica tra le catene; esso è riportato nella figura 9.

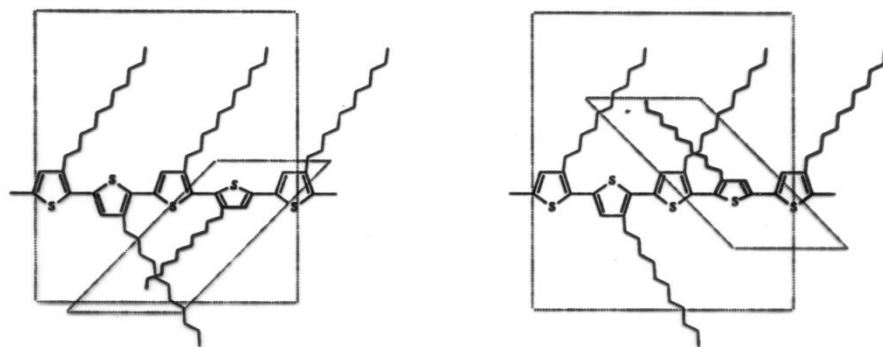


Figura 9. Concatenamento HH-TT: repulsioni steriche tra le catene laterali (anche non contigue), libera rotazione impedita.

La percentuale di concatenamenti HT è considerata come indice della regioregolarità del polimero ed è direttamente riscontrabile e quantificabile dal suo spettro $^1\text{H-NMR}$.

1.3 POLI(3-ALCHILTIOFENI): METODI DI SINTESI

Le principali metodologie di sintesi attuabili e conosciute del politiofene e dei relativi derivati come i P3ATs, mirano ad ottenere un polimero in cui gli anelli tiofenici siano legati tra loro tramite le posizioni α , in modo da garantire la delocalizzazione elettronica lungo le macromolecole presenti.

I metodi di sintesi dei poli(3-alkil)tiofeni sono classificabili in modo molto generale sulla base della loro tipologia, ovvero chimica o elettrochimica. A sua volta, la sintesi chimica può essere effettuata sia attraverso una polimerizzazione di tipo ossidativo, sia attraverso particolari procedure di sintesi come quelle utilizzate per l'ottenimento di P3ATs regioregolari, che coinvolgono la policondensazione catalizzata da complessi di metalli di transizione di derivati tiofenici organometallici.

1.3.1 Sintesi elettrochimica

La polimerizzazione elettrochimica degli ICPs è un metodo molto utilizzato in quanto permette di avere un facile controllo dello spessore del film in base alla carica di deposizione.

Questa tipologia di sintesi, generalmente adottata per la preparazione del politiofene non sostituito, può essere anche utilizzata per polimerizzare monomeri tiofenici sostituiti ma richiede di analizzare preventivamente il comportamento del monomero tramite voltammetria ciclica al fine di determinarne il corretto potenziale di ossidazione.

È possibile effettuare una polimerizzazione sia catodica che anodica, sebbene la prima non sia particolarmente indicata in quanto il polimero finale si presenta allo stato neutro passivando così l'elettrodo, con conseguente formazione di film di spessore mai superiore ai 100 nm. Al contrario, la polimerizzazione anodica risulta maggiormente versatile in quanto il polimero viene prodotto allo stato drogato e lo spessore del film è agevolmente controllabile.

Il meccanismo proposto per la polimerizzazione elettrochimica di eterocicli inizia con l'ossidazione del monomero al corrispondente radical-catione. Ne consegue un successivo accoppiamento dei due composti monomerici. A seguito del coupling tra due radicali si forma un diidro dimero dicationico che, riaromatizzando, evolve a dimero con perdita di due protoni. Questo step costituisce la driving-force del processo che si sviluppa come mostrato nella figura 10 e termina quando l'oligomero, risultando insolubile, precipita sulla superficie dell'elettrodo.

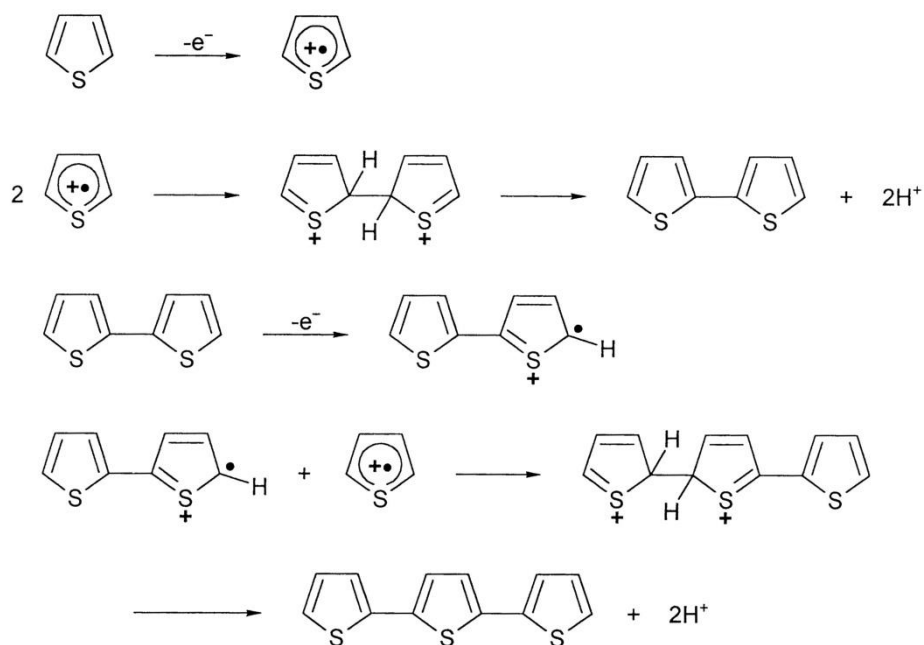


Figura 10. Meccanismo dell'elettropolimerizzazione del tiofene.

Questo meccanismo, rispetto alla sintesi chimica, ha lo svantaggio di non poter essere utilizzato per lo sviluppo in massa in quanto si ottengono basse rese, pesi molecolari ridotti e bassa regioregolarità.

La polimerizzazione elettrochimica dei P3ATs risulta comunque particolarmente interessante per la possibilità di ricoprire materiali conduttori, che fungono da elettrodo, con uno strato di polimero di spessore controllato. Tuttavia è indispensabile rispettare alcuni vincoli, come l'impiego di particolari elettrodi e l'uso di solventi esclusivamente anidri, aprotici, con alta costante dielettrica e stabili ai potenziali impiegati (es. propilene carbonato, acetonitrile, benzonitrile, nitrometano).

1.3.2 Sintesi chimiche non regioregolari

1.3.2.1 Sintesi dealogenativa

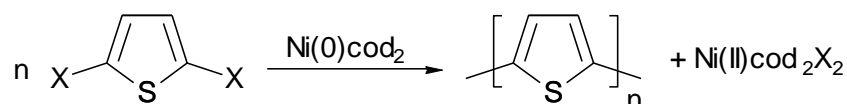


Figura 11. Schema della sintesi dealogenativa.

E' una policondensazione che utilizza complessi di Ni(0), quali il complesso con il cicloottadiene, come agenti dealogenanti. Partendo da 2,5 dialogeno (generalmente dibromo) tiofeni permette di ottenere facilmente polimeri con buona resa e soddisfacenti pesi molecolari (figura 11). Nel caso si parta da 3-alciltiofeni, il polimero che si ottiene è regiorandom. In questo modo, Miyazaki ottenne poltiofeni solubili contenenti catene esiliche, ottiliche e dodeciliche. [3]

1.3.2.2 Sintesi ossidativa con tricloruro ferrico

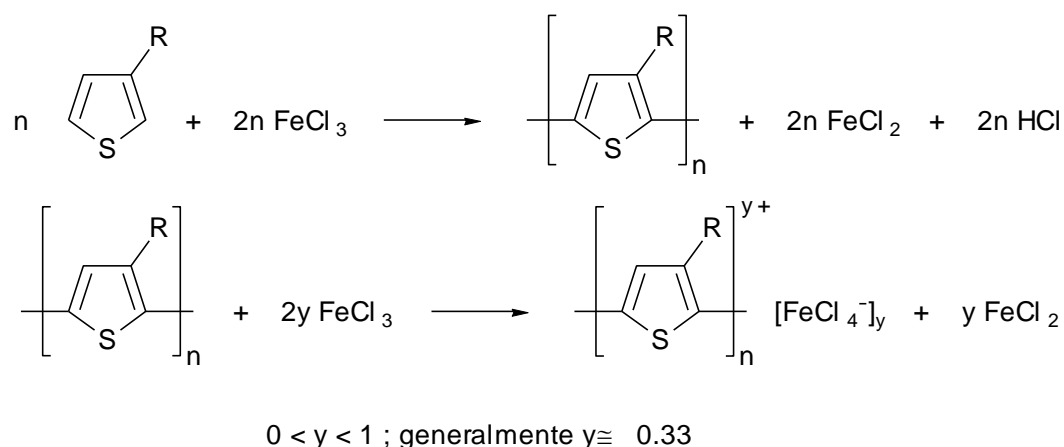


Figura 12. Schema della sintesi ossidativa con FeCl₃.

Questa reazione, molto semplice e largamente utilizzata, necessita però di particolari condizioni operative. In pratica:

- si impiega FeCl₃ in mezzi di reazione anidri e in cui l'ossidante sia insolubile (es. CCl₄, CHCl₃, ecc.), in modo da mantenere attive le sue lacune di coordinazione che gli conferiscono il carattere di acido di Lewis;
- si utilizza un forte eccesso di ossidante (4 volte le moli del monomero) in quanto esso viene consumato per dare il polimero ossidato e per dare HFeCl₄ per reazione coll'HCl che si svolge durante la reazione;
- si lavora in atmosfera inerte in quanto l'ossigeno dell'aria potrebbe interferire col meccanismo radical-cationico della polimerizzazione. In pratica, si gorgoglia nel reattore un vigoroso flusso di azoto (o argon) che allo stesso tempo porta via l'HCl che potrebbe degradare il prodotto voluto.

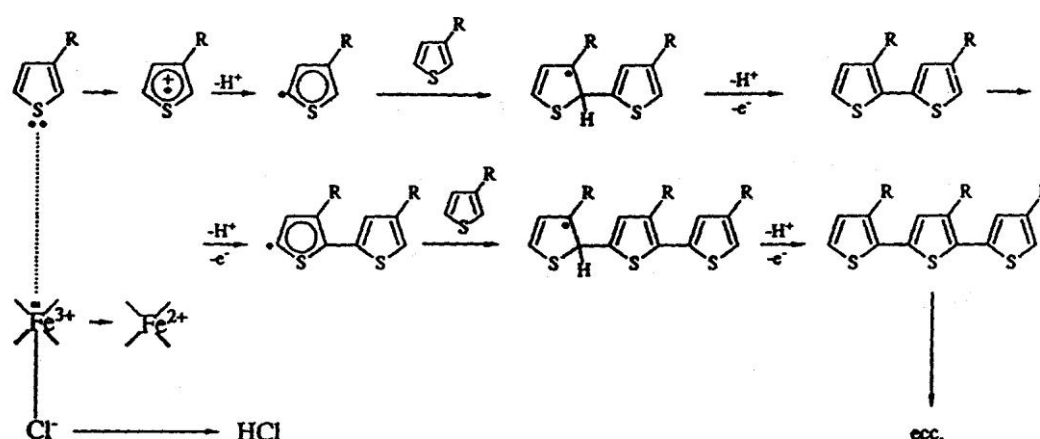


Figura 13. Meccanismo della polimerizzazione ossidativa con FeCl_3 .

Questo tipo di polimerizzazione chimica presenta comunque innegabili vantaggi:

- fornisce il polimero direttamente nella sua forma maggiormente elettroconduttrice (ossidata);
- garantisce buone rese e pesi molecolari molto elevati;
- è una sintesi regioselettiva: la regioregolarità del polimero finale è sempre attorno al 75%, nel caso dei comuni poli(3-alciltiofeni) [4];
- è di elevata semplicità, applicabilità e bassi costi, caratteristiche che rendono questo metodo di polimerizzazione il più adatto per uso industriale su vasta scala;
- il reagente di partenza (ossidante) è economico e non tossico.

1.3.3 Sintesi chimiche regiospecifiche

Attraverso derivati organometallici di 3-alciltiofeni e con accoppiamenti catalizzati da complessi di Ni o Pd, si ottengono politiofeni sostituiti altamente regioregolari (quasi 100% HT). Le sintesi più utilizzate per questo scopo sono quella di McCullough [5], che prevede la bromurazione selettiva del 3-alciltiofene nella posizione 2, la successiva metallazione in 5 e il coupling con un catalizzatore a base di Ni(II) (riportato nella figura 14) e quella di Rieke-Chen [6], che parte invece dal 2,5-dibromoderivato tiofenico e contempla la successiva reazione con

zinco attivato ed il coupling finale catalizzato da un complesso di nickel o palladio come mostrato nella figura 15.

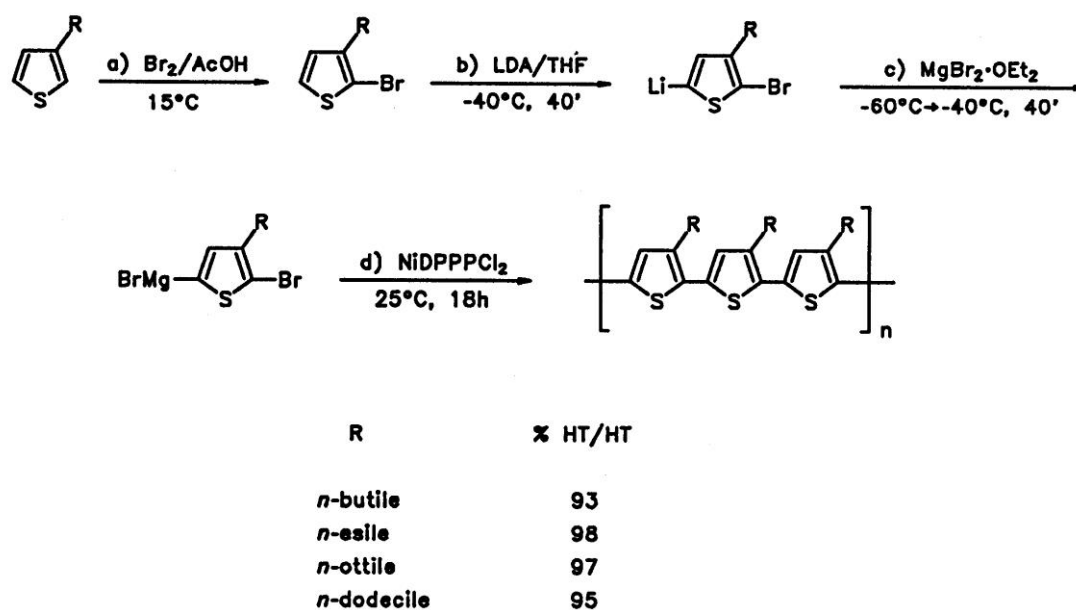


Figura 14. Schema di sintesi regiospecifica con metodo di McCullough.

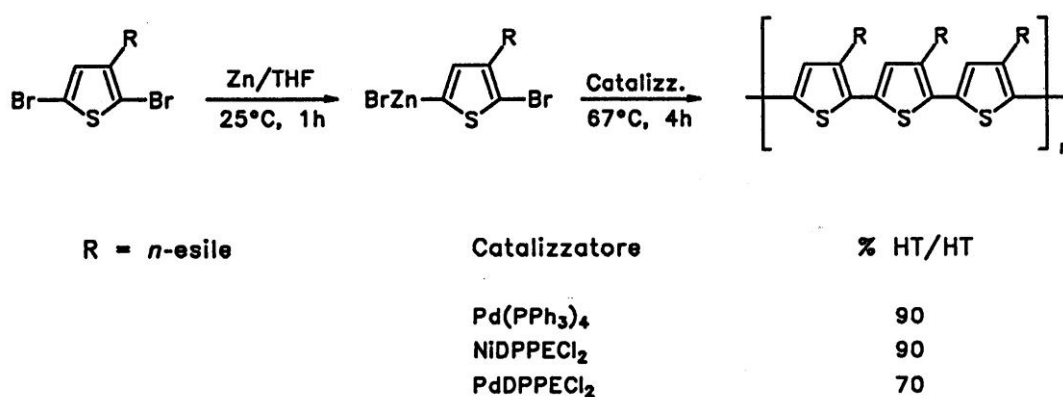


Figura 15. Schema di sintesi regiospecifica con metodo di Rieke-Chen.

Una variante della sintesi di McCullough sviluppata recentemente prevede lo scambio del Br in 5 all'anello tiofenico con metilmagnesiobromuro (metatesi, GRIM) con formazione di un intermedio strategicamente derivatizzato in un'unica posizione dell'anello aromatico; lo schema è riportato nella figura 16.

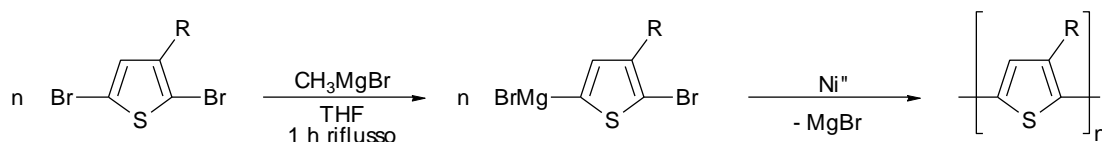


Figura 16. Schema di polimerizzazione regiospecifica tramite GRIM.

L'innequivocabile vantaggio di questa sintesi è che non deve essere condotta a basse temperature. Le proprietà elettriche, ottiche, la cristallinità e le caratteristiche termiche di questi materiali sono ovviamente superiori a quelle dei polimeri ottenuti con i metodi precedenti e ne giustificano la maggiore complessità di sintesi e quindi il maggior costo a livello commerciale.

1.4 PRINCIPALI APPLICAZIONI

È sempre più pressante la richiesta di ricerca e di utilizzazione di fonti di energia innovative che possano sostituire in un futuro relativamente vicino, in modo economicamente vantaggioso, le risorse petrolifere e siano complementari, se non sostitutive, all'energia nucleare. Lo sfruttamento dell'energia solare, inesauribile, a costo nullo e non inquinante, vede oggi impegnate comunità scientifiche e industriali di diversi Paesi tecnologicamente avanzati con l'obiettivo di sviluppare celle fotovoltaiche per la produzione di energia elettrica, con rese economicamente accettabili. Le attuali celle al silicio, per i costi elevati del materiale, della loro lavorazione e le rese relativamente basse nella conversione luce/corrente, comportano un costo per kWh elettrico troppo elevato per grandi progetti socialmente innovativi e sostenibili dal punto di vista industriale. L'interesse per le proprietà fotofisiche dei materiali organici policoniugati e semiconduttori ha aperto nuovi orizzonti di ricerca nel settore del fotovoltaico organico, divenuto oggi argomento di intensi studi.

Lo spettro della radiazione elettromagnetica solare che colpisce la Terra copre un intervallo di lunghezze d'onda da circa 300 a 1450 nm; si pone quindi il problema di scoprire materiali, singoli oppure in miscela, capaci di trasformare l'energia dei fotoni solari di un'ampia regione di lunghezze d'onda in corrente elettrica.

Affinché un materiale semiconduttore possa essere utile nel settore del fotovoltaico, è necessario che un fotone di determinata energia possa essere assorbito dal materiale per generare nel sistema una transizione elettronica tra uno stato HOMO e quello LUMO con la creazione di un eccitone. L'eccitone deve poi essere dissociato nei portatori di carica elettrone

e buca positiva che devono poter diffondere attraverso il materiale verso due elettrodi, permettendo così la generazione di corrente.

1.4.1 Celle solari bulk heterojunction (BHJ)

Come già accennato in precedenza, le celle fotovoltaiche organiche sono interessanti per le loro caratteristiche di leggerezza e facilità di lavorazione.

In questo contesto vengono ampiamente utilizzati i P3ATs e, in particolare, il P3HT (poli[3-esiltiofene]) poiché possiede un valore di bandgap adeguato alla costruzione di dispositivi fotovoltaici.

Nelle celle organiche la radiazione solare viene assorbita dal polimero che subito crea una coppia elettrone-lacuna. Grazie alle proprietà semi-conduttrici del polimero, essi vengono trasportati lungo la macromolecola fino agli elettrodi (solitamente ITO e Al), andando a generare corrente elettrica. Il trasporto delle cariche elettriche è un punto critico per l'ottimizzazione dei dispositivi. Per aumentare il cammino medio delle cariche vengono comunemente impiegati dei trasportatori di carica: le buche positive vengono attratte da uno strato di PEDOT:PSS, poli(etilendiossitiolfene)-poli(stirene solfonato), mentre gli elettroni vengono attratti dal PCBM (fenil-C61-acido-butirrico-metil-estere).

In questo modo si facilita il cammino che le cariche devono compiere per essere raccolte dagli elettrodi e si aumenta l'efficienza di conversione del dispositivo stesso.

Una schematizzazione degli strati che compongono il dispositivo e della giunzione p-n in massa è riportata nella figura 17.

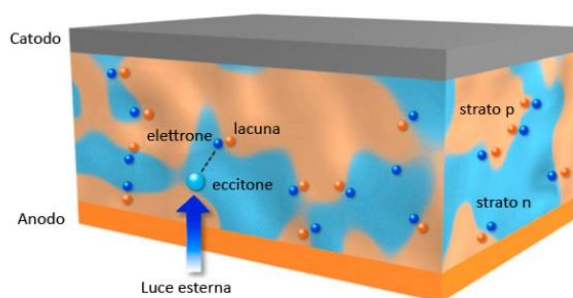


Figura 17. Schema di una cella polimerica con architettura BHJ.

Questi dispositivi prendono il nome di “bulk” in quanto si tratta di un dispositivo in cui la giunzione p-n tra lo strato donatore (p) e accettore (n) non avviene all’interfaccia bensì in bulk, ovvero all’interno dello strato foto attivo. Il polimero fotoattivo non viene depositato da solo ma viene miscelato precedentemente con il PCBM e quindi depositato sul supporto. In questo modo si viene appunto a costituire una giunzione p-n all’interno del film ottenuto.

1.4.2 Polimeri double-cable: accettore e donatore nella stessa molecola

La morfologia dello strato attivo è fondamentale per il perfetto funzionamento di una cella fotovoltaica, in quanto occorre massimizzare la superficie della giunzione p-n.

Oltre ad un approccio fisico (termico), possono essere utilizzati anche alcuni metodi chimici per controllare la morfologia all’interno dello strato fotoattivo, allo scopo di minimizzare la separazione donatore-accettore.

Uno di questi è la sintesi e la caratterizzazione di molecole coniugate donatore-accettore-donatore dove gli alchil-tiofeni fungono da donatori e le molecole elettron-povere, come il benzotiadiazolo, da accettore.

Ciò è interessante in quanto con semplici reazioni di coupling, come quello di Grignard, si possono ottenere dei polimeri capaci di trasportare sia gli elettroni che le buche.

1.4.2.1 Benzotiadiazolo

Il benzotiadiazolo è una nota molecola elettron-povera che può essere facilmente coniugata con una molecola elettron-ricca per formare oligomeri o polimeri con bassi energy gap e fra questa tipologia di polimeri ne sono stati sintetizzati alcuni per applicazioni in dispositivi elettronici. Recentemente, Heeger e colleghi hanno utilizzato un polimero alternato ciclopentaditiofene/benzotiadiazolo per la fabbricazione di celle fotovoltaiche, ottenendo un’efficienza di conversione pari al 5% [7].

1.4.3 Diodi polimerici ad emissione di luce (pLEDs)

I dispositivi elettrocromici sfruttano una delle principali proprietà degli ICPs: l’elettrocromismo, ossia la capacità di cambiare colore indotto da processi elettrochimici reversibili. Alcuni polimeri coniugati mostrano infatti un marcato cambio elettrocromico nel visibile tra la forma conduttrice (ossidata) e la forma neutra e sono dei buoni materiali per dispositivi come sensori, display, ecc.

Il dispositivo elettroluminescente più utilizzato è il LED (diodo emettitore di luce). Si tratta di un dispositivo in cui il polimero coniugato (solitamente derivati del poliparafenilene PPP e del poliparafenilenvinilene PPV), sotto forma di film sottile, diventa l'elemento che emette luce quando viene eccitato da un flusso di corrente. A differenza dei LED inorganici quelli polimerici sono molto più versatili in quanto le loro proprietà fisiche possono facilmente essere modificate variando la struttura chimica.

I dispositivi detti pLED (polymer Light Emitting Diodes), presentano una struttura del tutto simile a quella della cella fotovoltaica riportata in precedenza, con la differenza che i due elettrodi sono collegati con polarità analoga a quella del generatore di tensione. Il principio di funzionamento è del tutto simile ma funziona in maniera inversa: applicando una differenza di potenziale al dispositivo, il catodo inietta elettroni e l'anodo buche positive che, transitando lungo il polimero conduttore, si ricongiungono e generano fotoni, emettendo quindi luce.

La tensione necessaria a innescare il processo è generalmente molto bassa, compresa di solito tra 1.5 e 5 V; a tensioni più alte si rischia di bruciare il dispositivo. Inoltre esso non è molto resistente all'azione ossidante dell'aria, in quanto la tensione applicata tende a rendere il polimero più suscettibile all'ossidazione. Per poter essere duraturi nel tempo, infatti, questi dispositivi hanno bisogno di essere incapsulati all'interno di una struttura protettiva sia nei confronti dell'aria che dell'umidità.

1.4.4 Altre applicazioni

Oltre alle celle fotovoltaiche, i PATs trovano altre innumerevoli applicazioni. Le batterie ricaricabili, conosciute col nome di batterie litio-polimeriche, a differenza delle vecchie batterie agli ioni di litio, non contengono solventi organici, ma l'elettrolita, costituito da un sale di litio, viene supportato su un polimero solido. L'assenza di solvente comporta la non infiammabilità della batteria in caso di danneggiamento, inoltre il peso è fortemente ridotto. Sono di notevole interesse in quanto il supporto polimerico consente di poter sagomare la forma della batteria a piacimento per ogni tipo di applicazione.

Infine per la loro inerzia, stabilità e non tossicità, gli ICP_s potrebbero essere utilizzati per realizzare protesi nervose oppure essere impiantati all'interno del corpo umano e drogati con sostanze aventi un'azione farmacologica per fungere da sistemi interni per il dosaggio dei farmaci.

2. RISULTATI E DISCUSSIONE

2.1 *PREMESSA*

Le celle fotovoltaiche basate su polimeri elettroconduttori sono di notevole interesse e numerosi sforzi sono stati compiuti al fine di migliorarne le prestazioni. In questi dispositivi all'avanguardia viene utilizzata una giunzione p-n in bulk invece che interfacciale per avere la massima superficie di giunzione disponibile.

Queste celle sfruttano le capacità fotoattive di un polimero coniugato elettron-donatore sul quale, sotto fotoeccitazione, si formano degli eccitoni di singoletto; se nella cella è presente anche un adatto elettron-accettore (di solito si utilizza il fullerene), l'eccitone si divide in un elettrone libero e in una buca positiva. L'elettron-accettore ha il compito di prelevare gli elettroni liberi e trasportarli verso l'anodo (ITO) mentre il polimero coniugato di trasportare le buche positive verso il catodo (Al).

Le celle fotovoltaiche heterojunction, quindi, si costruiscono facendo delle blend nelle quali sia presente un componente elettron-povero e uno elettron-ricco.

Un metodo elegante per evitare i problemi di segregazione che limitano l'efficienza della bulk heterojunction (BHJ) è l'utilizzo di materiali double-cable con accettore e donatore nella stessa molecola, la cui sintesi e caratterizzazione verrà trattata nella presente tesi.

Si è infatti deciso di sintetizzare un trimero accoppiando una molecola elettron-accettrice (benzotriadiazolo) con due molecole di elettron-donatore (alchiltiofeni).

2.2 *SCOPO*

Il presente lavoro di tesi di laurea magistrale è stato quindi incentrato sulla sintesi e la caratterizzazione di un trimero elettron-donatore-accettore al fine di valutare se, tramite questo approccio, si potesse aumentare l'efficienza delle celle fotovoltaiche.

Il campione ottenuto è stato caratterizzato mediante tecniche spettroscopiche (NMR, FT-IR).

Sono state quindi testate le celle fotovoltaiche utilizzando il trimero sintetizzato come strato fotoattivo. Le prestazioni delle celle fotovoltaiche realizzate sono state misurate tramite un

multimetro Keithley ed un Solar Simulator, che permette di riprodurre l'intero spettro della radiazione solare.

2.3 SINTESI

2.3.1 Sintesi del 3-(6-bromoesil)tiofene (T6Br)

Il monomero di partenza per ottenere il prodotto d'interesse è il 3-(6-bromoesil)tiofene (T6Br), la cui sintesi è riportata nella figura 18.

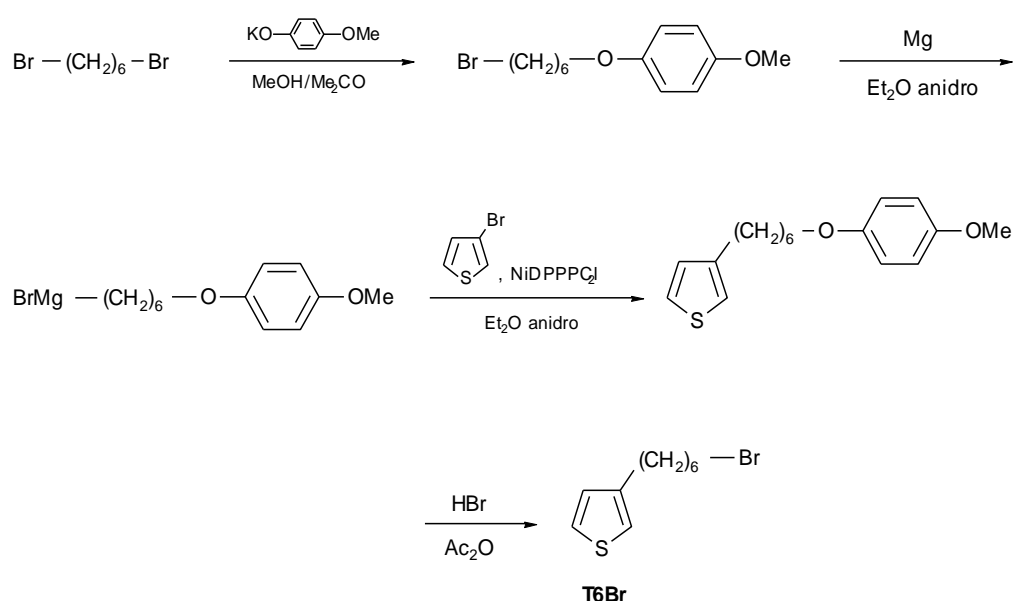


Figura 18 Schema di sintesi del 3-(6-bromoesil)tiofene.

La presenza del bromo sulla catena alchilica laterale consente di effettuare una sostituzione nucleofila successiva introducendo il metanoato per trasformare il T6Br nel T6OMe.

La sintesi del monomero parte dall' 1-bromo-6-(p-metossifenossi)esano (B6P). La protezione da parte del fenato è necessaria per realizzare sia la formazione del reattivo di Grignard, che la reazione di coupling con il 3-bromotiofene per dare l'intermedio 3-[6-(4-metossifenossi)esil]tiofene (T6P) mantenendo, allo stesso tempo, la possibilità di ripristinare l'alogeno al termine della catena alchilica laterale tramite una successiva reazione di deprotezione.

Il primo step è quindi la sintesi del reattivo di Grignard: si fa reagire il B6P con il Mg metallico in etere anidro a refluxo per 5 ore e poi si fa sgocciolare il reagente così ottenuto in 30 minuti, in una soluzione di 3-bromotiofene mantenuto a bassa temperatura. Dopo lo sgocciolamento, la miscela di reazione viene lasciata reagire, a refluxo, per una notte.

Entrambe le reazioni di sintesi degli intermedi avvengono in condizioni blande utilizzando etere etilico anidro come solvente. La reazione di coupling viene catalizzata dall'[1,3bis(difenilfosfino)propano]Ni(II)dicloruro [Ni(dppp)Cl₂] in etere anidro; questo catalizzatore si è rivelato essere uno dei più efficaci nelle reazioni di coupling eterolitico. Nonostante ciò, possono comunque formarsi alcuni sottoprodotti, di cui i principali sono quelli riportati nella figura 19, che richiedono una purificazione accurata del prodotto finale.

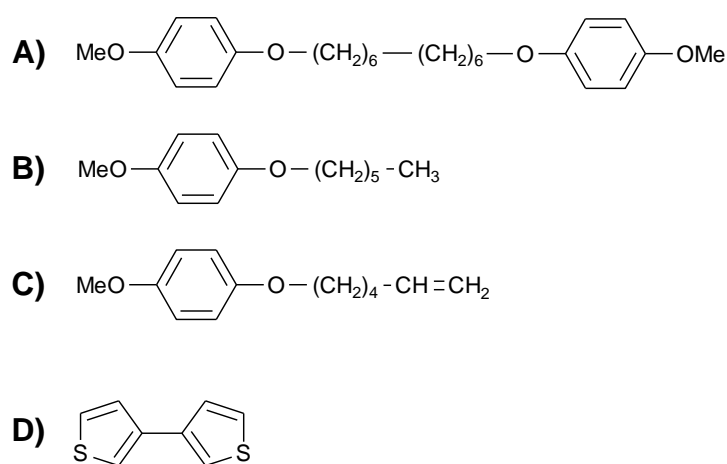


Figura 19. Sottoprodotti della reazione di Grignard.

Questi sottoprodotti si generano per reazione del reattivo di Grignard con l'intermedio (B6P), per dare origine al dimer (A), oppure dal reattivo che subisce riduzione ad alcano da parte dell'acqua durante lo spegnimento finale della reazione (B), o dalla reazione di deidroalogenazione del B6P (C) e dal coupling del 3-bromotiofene con se stesso (D).

La fase successiva porta alla formazione del monomero 3-(6-bromoesil)tiofene [T6Br] attraverso la deprotezione di T6P con acido bromidrico in anidride acetica e l'introduzione, nuovamente, dell'atomo di bromo al termine della catena laterale. Questo passaggio è effettuato in condizioni di reazione più drastiche rispetto alle precedenti (temperatura di 90°C per 24 ore) attraverso l'utilizzo di acido bromidrico. E' inoltre necessario l'uso di anidride acetica per eliminare l'acqua presente nell'acido bromidrico, che potrebbe competere con il bromo per la reazione di sostituzione sulla catena alchilica.

2.3.2 Sintesi del 3-(6-metossiesil)tiofene (T6OMe)

La fase successiva prevede la sostituzione nella catena alchilica dell'alogeno, tramite l'utilizzo di una soluzione di MeONa. Dopo 2 ore di riflusso si aggiunge nuovamente il MeONa perché è stato notato che una seconda aggiunta aumenta notevolmente la resa della reazione.

La scelta di sostituire il bromuro con il gruppo metanoato è una scelta dettata dall'esigenza di rendere l'alchiltiofene ancor più solubile nei solventi organici; inoltre la presenza del Br potrebbe portare problemi nella successiva reazione di Grignard.

La reazione è riassunta nella figura 20.

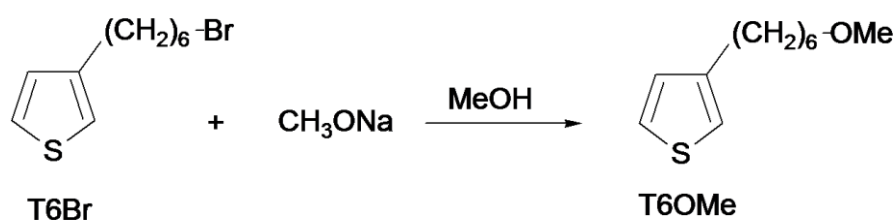


Figura 20. Schema della reazione di metossilazione del T6Br.

2.3.3 Sintesi del 2-bromo3-(6-metossiesil)tiofene (BT6OMe)

Questa reazione prevede l'attacco del bromo sull'anello tiofenico del T6OMe in posizione 2.

In pratica si tratta di una sostituzione elettrofila aromatica, per la quale si utilizza N-bromosuccinimide (NBS) in N,N-dimetil-formammide (DMF).

La reazione è raffigurata nella figura 21.

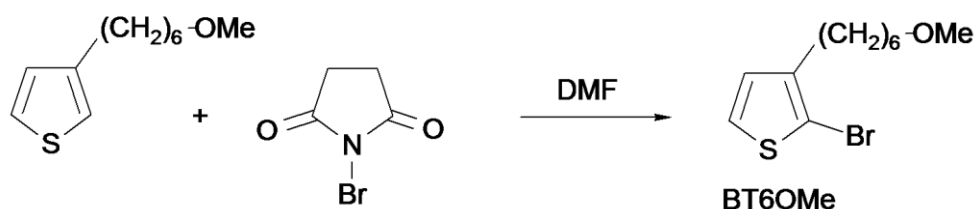


Figura 21. Schema della reazione di bromurazione del T6OMe.

L'attacco dell'alogeno, nonostante gli impedimenti sterici, avviene in posizione 2 in quanto essa è la più reattiva alla reazione di sostituzione elettrofila aromatica. In ogni caso, per aumentare la selettività verso la posizione 2, si mantiene la soluzione in atmosfera inerte ad una temperatura di -20°C .

La resa finale dopo purificazione cromatografica è del 52%.

2.3.4 Sintesi del 4,7-dibromo-2,1,3 benzotiadiazolo (DBBTZ)

A questo punto si è effettuata la bromurazione del secondo monomero, ovvero del benzotiadiazolo (figura 22).

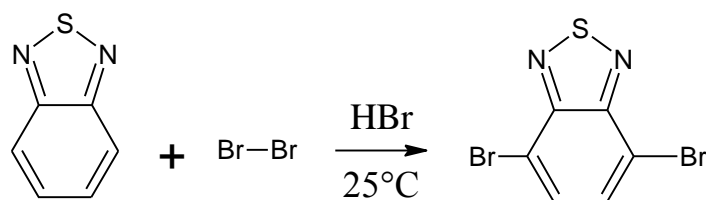


Figura 22. Reazione di dibromurazione del benzotiadiazolo.

Anche in questo caso si tratta di una sostituzione elettrofila aromatica, effettuata impiegando come elettrofilo Br_2 in HBr . L'acido bromidrico, oltre che essere il solvente di reazione, funge anche da catalizzatore. La miscela di reazione viene lasciata a riflusso per 6 h e, una volta raffreddata, si aggiunge del sodio tiosolfato fino a notare la formazione di un precipitato nel pallone.

Dopo filtrazione, il prodotto ottenuto viene purificato tramite cristallizzazione, ottenendo dei cristalli aghiformi di colore giallo.

2.3.5 Sintesi del trimero 4,7-bis[3-(6-metossiesil)-2-tienil]-2,1,3-benzotiadiazolo (TBT)

La preparazione del trimero (TBT) è stata effettuata tramite coupling di Grignard come rappresentato nella figura 23.

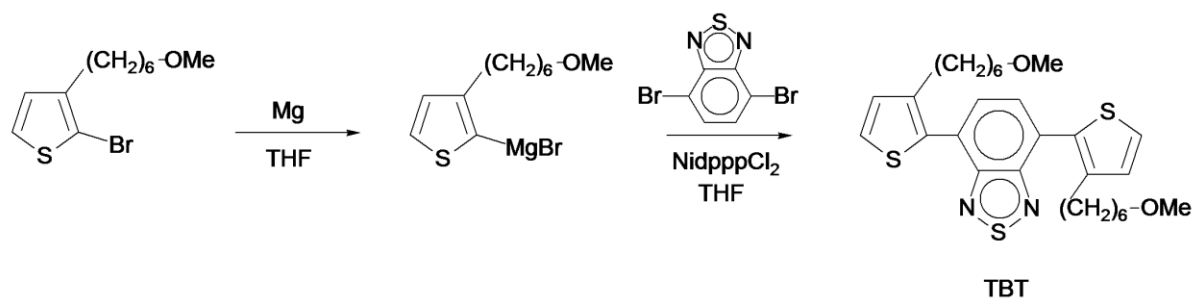


Figura 23. Schema di sintesi del trimero TBT.

Questo tipo di reazione è estremamente sensibile all'acqua e all'umidità atmosferica, per questo bisogna usare attrezzatura e solventi anidri.

Dopo aver effettuato una serie di cicli vuoto-azoto si fa reagire il BT6OMe in THF anidro con il Mg metallico e si lascia a riflusso per un giorno; si aggiunge alla reazione una punta di spatola di I_2 e KI per agevolare la formazione del reattivo di Grignard.

In un secondo pallone si prepara il DBBTZ in THF anidro e su di esso si fa sgocciolare tramite una cannula il reattivo di Grignard formato in precedenza. La reazione di coupling viene catalizzata dall'[1,3bis(difenilfosfino)propano]Ni(II)dicloruro $[\text{Ni(dppp)Cl}_2]$ in THF anidro.

Si lascia reagire per 2 giorni a temperatura ambiente, dopodiché si spegne la reazione con HCl, si estrae con etere etilico e si porta a secco. La resa finale è del 20%. La bassa resa è probabilmente da imputarsi alla difficoltà nella formazione del reattivo di Grignard da parte del BT6OMe, come evidenziato dal rinvenimento di una cospicua quantità dei reagenti iniziali nei sottoprodotti della reazione.

2.4 CARATTERIZZAZIONE NMR

I prodotti sintetizzati sono stati caratterizzati tramite spettroscopia $^1\text{H-NMR}$ per determinare sia la riuscita della sintesi che la purezza degli stessi.

Nella figura 24 è riportato lo spettro $^1\text{H-NMR}$ della molecola BT6OMe.

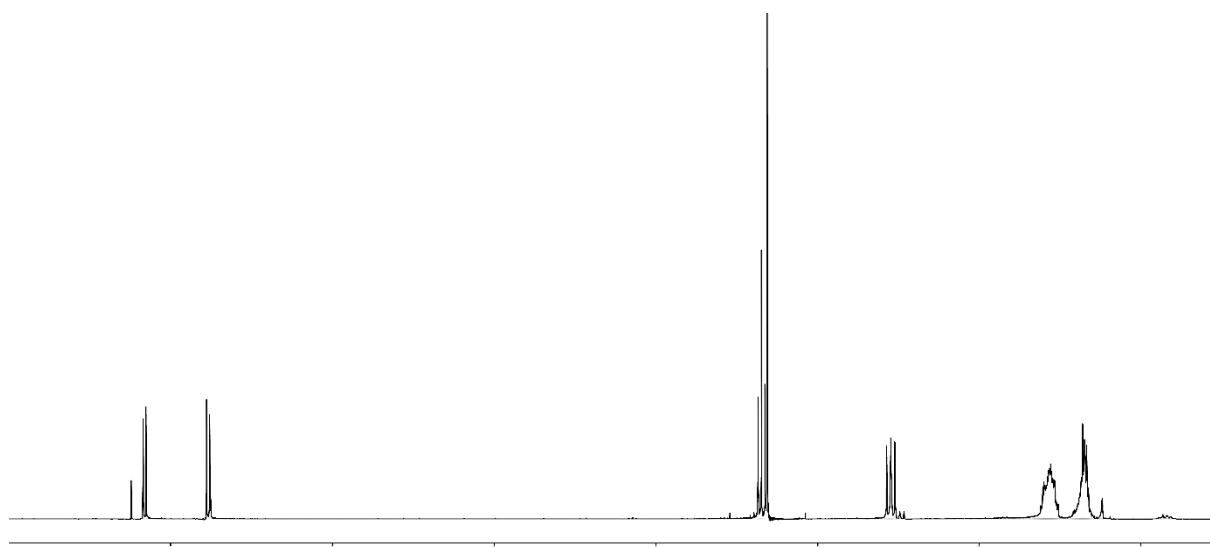
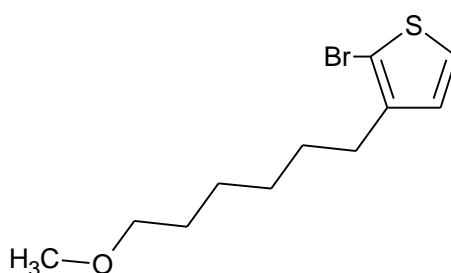


Figura 24. Spettro ^1H -NMR del monomero BT6OMe

Lo spettro è stato registrato in CDCl_3 . Tra 1.25 ppm e 1.98 ppm si notano i quintupletti da attribuire ai $-\text{CH}_2-$ interni della catena alchilica. A 2.62 ppm è presente il tripletto del $-\text{CH}_2-$ legato al tiofene in posizione 3. A 3.28 ppm è visibile il singoletto del $-\text{CH}_3$ del gruppo metossilico e a 3.40 ppm il tripletto del $-\text{CH}_2-\text{O}-$ della catena alchilica.

A 6.90 ppm si osserva il doppietto relativo al protone del tiofene in posizione 4 mentre a 7.22 ppm il segnale del protone in posizione 5.

La struttura risulta essere quella attesa, come riportato di seguito.



Nella figura 25 è riportato lo spettro ^1H -NMR in CDCl_3 del DBBTZ.

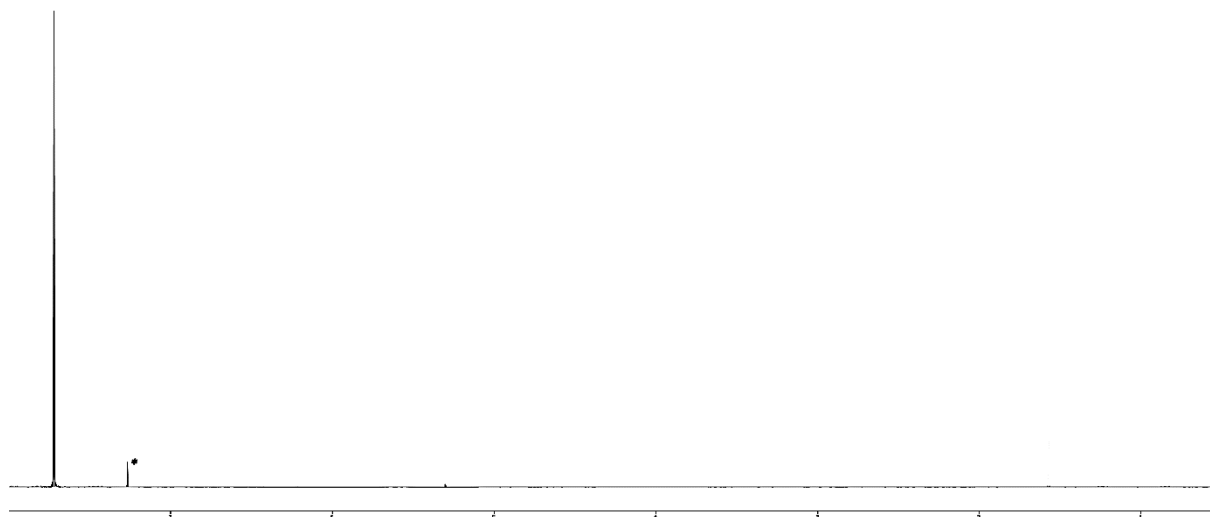
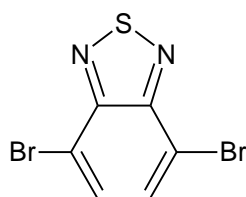


Figura 25. Spettro ^1H -NMR del monomero DBBTZ.

Lo spettro del DBBTZ mostra un segnale nella zona aromatica dello spettro a 7.78 ppm attribuibile ai protoni dell'anello benzenico. Tale segnale è un singoletto in quanto i due protoni sono magneticamente equivalenti poiché la molecola possiede un piano di simmetria.



Nella figura 26 è riportato lo spettro ^1H -NMR del trimero.

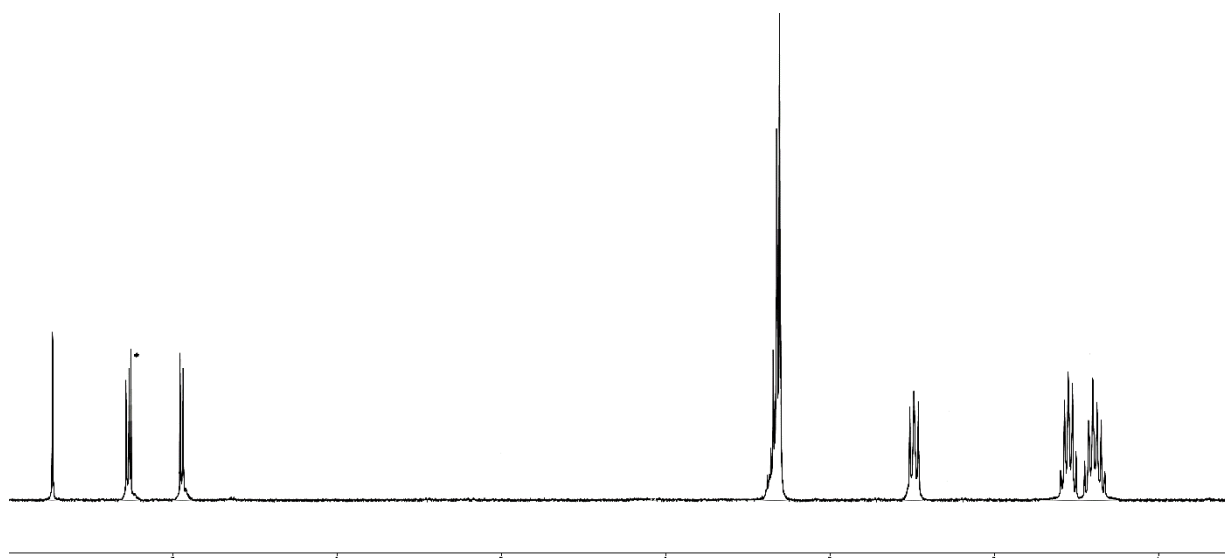


Figura 26. Spettro ^1H -NMR del trimero TBT.

Nello spettro del TBT sono evidenti i segnali derivanti da entrambi i monomeri. In particolare, la zona alifatica dello spettro risulta essere analoga a quella descritta precedentemente per il BT6OMe.

Si notano invece delle differenze nella zona aromatica. Infatti i segnali dei protoni aromatici del tiofene risultano spostati verso campi più bassi (7.26 ppm e 6.94 ppm rispetto a 7.22 ppm e 6.90 ppm) e ciò è da attribuirsi alla presenza di un gruppo elettron-attrattore (DBBTZ) tra i due tiofeni, che ne desherma gli idrogeni aromatici. Viceversa, il segnale relativo all'unità benztotiadiazolica risulta leggermente spostato a campi più alti (7.72 invece di 7.78) per l'effetto donatore dei due tiofeni.

2.5 CARATTERIZZAZIONE FT-IR

In figura 27 è riportato, come esempio, lo spettro IR del trimero su disco di germanio.

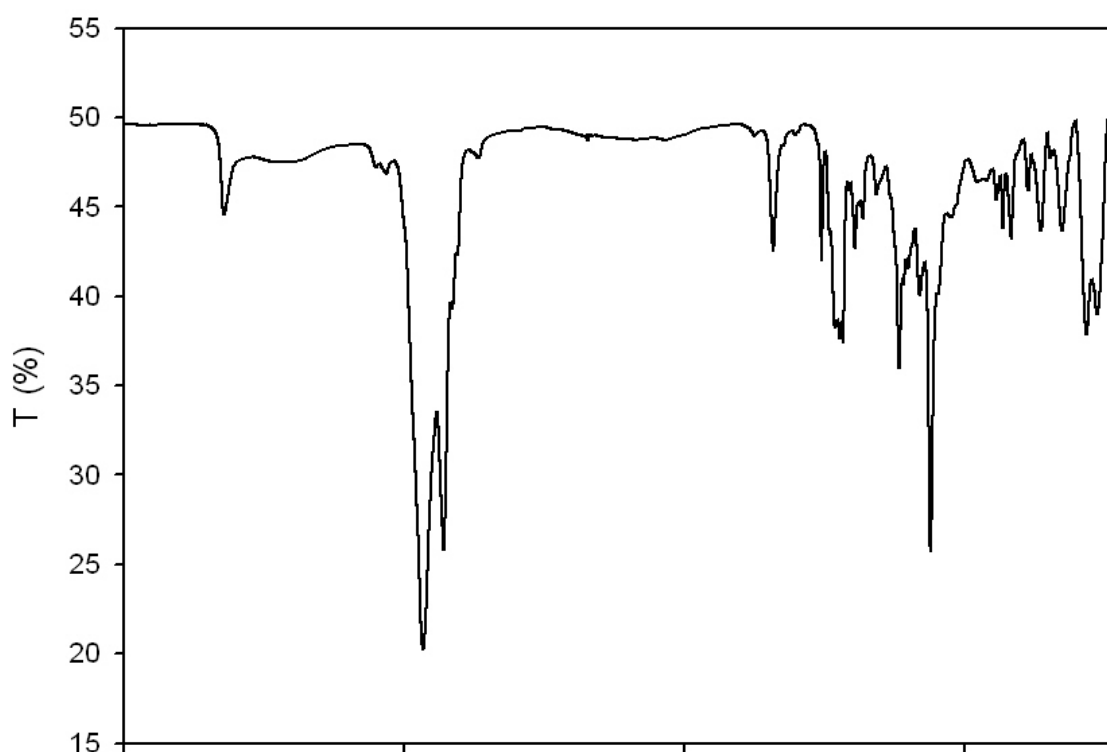


Figura 27. Spettro FT-IR del trimero TBT.

Nella Tabella 1 sono riportati le principali bande di assorbimento dei due monomeri e quelle del trimero.

Tabella 1. Principali bande di assorbimento FT-IR dei prodotti sintetizzati.

Assegnazione	BT6OMe	DBBTZ	Trimero
ν_s C-H α -tiofene	3105	-	3095
ν C-H β -tiofene	3050	-	3062
ν_{as} C-H metile	2976	-	-
ν_{as} -CH ₂ -	2930	-	2931
ν C-H anello benzenico	-	2917	Emb.
ν_s -CH ₂ -	2857	-	2857
ν_s C-H metile	2826	-	-
ν C=N	-	1650	1681
def. anello benzenico sul piano	-	1586	1590
ν_{as} C=C tiofene	1539	-	1508
ν C=C anello benzenico	-	1475	1475
ν_s C=C tiofene	1460	-	1450
def. CH ₃	1387	-	1389
δ C-H benzene	-	1184	1158
ν C-O-C	1119	-	1119
ν C-Br tiofene	991	-	-
ν N-S		874	861
γ C-H tiofene 2,3-disostituito	829	-	831
rocking -CH ₂ -	715	-	725
ν C-Br benzene	-	487	-

Nello spettro del trimero sono visibili i segnali derivanti dai monomeri di partenza e quelli caratteristici del prodotto voluto. In particolare si può notare la presenza delle bande a 1681 cm⁻¹, 1590 cm⁻¹, 1475 cm⁻¹, 1158 cm⁻¹ e 861 cm⁻¹ tipiche del sistema benzotiadiazolico [8] e quelle a 3095 cm⁻¹, 3062 cm⁻¹, 2931 cm⁻¹, 2857 cm⁻¹, 1508 cm⁻¹, 1450 cm⁻¹, 1389 cm⁻¹, 1119 cm⁻¹, 831 cm⁻¹, 725 cm⁻¹ assegnabili al monomero alchiltiofenico. L'assenza degli assorbimenti a 991 cm⁻¹ e 487 cm⁻¹ confermano l'avvenuto coupling tra il 2-bromo-3-(6-metossiesil)tiofene e il 4,7-dibromo-2,1,3 benzotiadiazolo.

2.6 CARATTERIZZAZIONE UV-VIS

Lo spettro UV-Vis di un film sottile di trimero su vetrino di quarzo, ottenuto per drop-casting da una soluzione in cloroformio, è riportato nella figura 28.

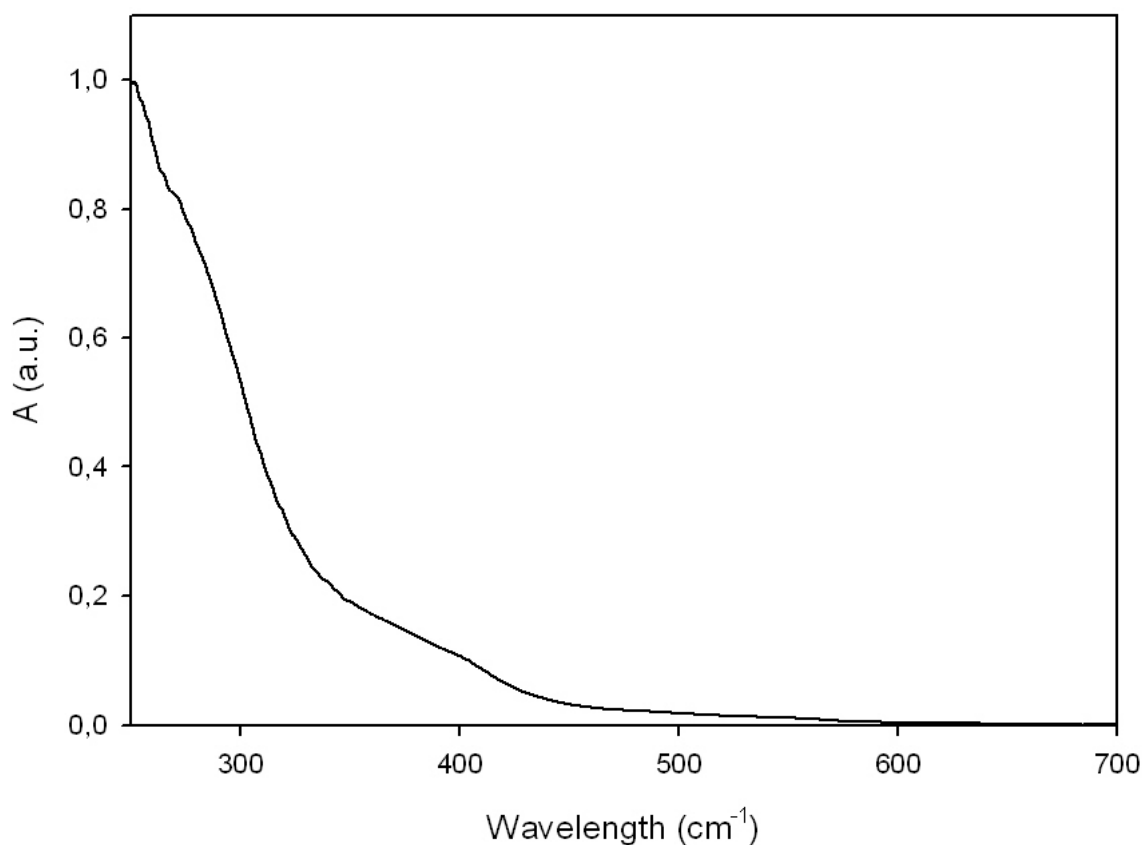


Figura 28. Spettro UV-VIS del trimero TBT.

Lo spettro presenta un assorbimento intenso nella zona dell'ultravioletto, attorno a 250 nm probabilmente assegnabile al sistema tiofenico e un massimo attorno a 410 nm attribuibile al sistema coniugato del trimero.

2.7 REALIZZAZIONE DELLE CELLE FOTOVOLTAICHE

2.7.1 Realizzazione dell'anodo tramite etching superficiale

L'anodo, che permette il drenaggio delle cariche positive, è costituito da un sottile film di ITO, caratterizzato da una bassa resistenza ed un'elevata trasparenza. Utilizzando vetrini di dimensioni di 1.5 x 1.5 cm con i bordi protetti da nastro adesivo, si esegue un lavaggio con

acido che permette di rimuovere l'ITO in eccesso. I vetri subiscono un successivo trattamento fisico (lavaggio ad ultrasuoni) in grado di omogenizzare la struttura della superficie.

Si sottopongono poi i vetri ad un trattamento basico ossidante (RCA), attraverso il quale si effettua un'accurata pulizia e si attiva lo strato superficiale dell'ossido di indio e stagno. I vetri vengono poi sciacquati con H₂O e alcol isopropilico ed asciugati in flusso d'azoto. Questo trattamento diminuisce la resistenza superficiale dell'ITO che passa da 20 a 12 Ω/sq .

2.7.2 Deposizione del film di PEDOT:PSS

Il PEDOT:PSS, che migliora la separazione delle cariche positive dallo strato fotoattivo, viene steso sulla cella tramite l'ausilio del DoctorBlade, dispositivo che permette di realizzare strati micrometrici di polimero. Una volta steso il film, il solvente viene lasciato asciugare e viene eseguito un primo trattamento con pistola termica.

2.7.3 Realizzazione dello strato fotoattivo

Sono state esaminate tre diverse formulazioni dello strato fotoattivo utilizzando il trimero in combinazione con un elettrone-accettore (PCBM) e/o un elettrone-donatore (P3HT) al fine di valutare quali di esse fornisca l'efficienza maggiore.

Le blend erano così costituite:

- Trimer e P3HT in o-diclorobenzene
- Trimer e PCBM in o-diclorobenzene
- Trimer, P3HT e PCBM in o-diclorobenzene
- P3HT e PCBM in o-diclorobenzene (cella standard)

La blend è stata stesa utilizzando il DoctorBlade e quindi su di essa è stato eseguito un trattamento termico sotto vuoto per consentire il conseguimento di un migliore ordine strutturale del film.

2.7.4 Realizzazione del catodo di alluminio

Il catodo che funge da collettore delle cariche negative, costituito da un sottilissimo strato di alluminio, è stato depositato tramite un evaporatore che permetteva di ottenere strati di un

centinaio di nm di spessore, attraverso l'evaporazione di una piccola quantità di Al, sotto vuoto piuttosto spinto (10^{-7} mbar).

2.7.5 Misura dell'efficienza del dispositivo fotovoltaico

Per poter valutare l'efficienza di un dispositivo si devono considerare alcuni parametri:

- **Voltaggio di circuito aperto (V_{oc}):** permette di misurare la dissociazione, il trasporto e la raccolta di carica, attraverso una stima del potenziale applicato a temperatura ambiente. Il V_{oc} indica il voltaggio presente nella cella quando essa è percorsa da una corrente nulla, ovvero è unicamente la differenza energetica che si riscontra tra il materiale donatore e quello accettore.
- **Corrente di corto circuito (I_{sc}):** è espressa come la corrente erogata dalla cella quando la resistenza di carico è nulla durante il processo di illuminazione solare.
- **Fattore di riempimento (FF):** tiene in considerazione la non idealità del dispositivo. Viene calcolato attraverso la formula

$$FF = \frac{I_m * V_m}{V_{oc} * I_{sc}}$$

dove I_m è la corrente erogata dalla cella e V_m è la tensione sviluppata dalla cella in corrispondenza della potenza massima. Questo parametro è rappresentato dall'area del rettangolo sotteso dalla curva corrente-tensione in figura 29.

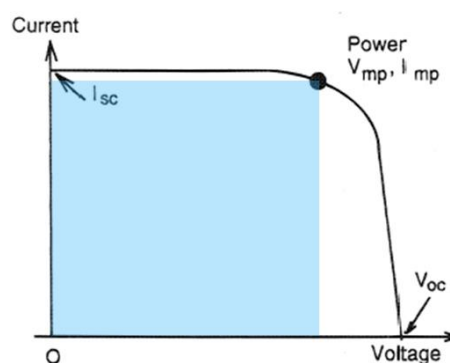


Figura 29. Curva I/V tipica di una cella fotovoltaica.

Per poter massimizzare il FF, si può ottimizzare la morfologia dello strato attivo, in modo da promuovere la separazione di carica e favorire il trasporto di carica generata.

- Efficienza di conversione (η): è il rapporto tra l'energia prodotta dalla cella e l'energia che viene raccolta dall'impianto fotovoltaico, ovvero la percentuale di potenza incidente (fotoni) che è stata convertita dalla cella e che può essere erogata quando la si collega ad un circuito elettrico. Si calcola attraverso la formula

$$\eta = \frac{(V_{oc} * I_{sc} * FF)}{P_s}$$

dove P_s è la potenza della luce incidente (generalmente 100 mW).

Nella figura 30 è riportata la curva J/V per i dispositivi fotovoltaici preparati. Tutti i film sono stati depositi da clorobenzene tramite il DoctorBlade su vetrino di ITO. Lo spessore dello strato attivo, misurato tramite profilometro Sentech FTP, era di circa 100 nm. Dopo la deposizione dello strato attivo, le celle sono state sottoposte ad un trattamento di annealing termico per 30 minuti, sotto vuoto a 135°C.

La struttura finale delle celle esaminate era:

ITO/PEDOT-PSS (100 nm)/strato fotoattivo (100 nm)/Al (50 nm).

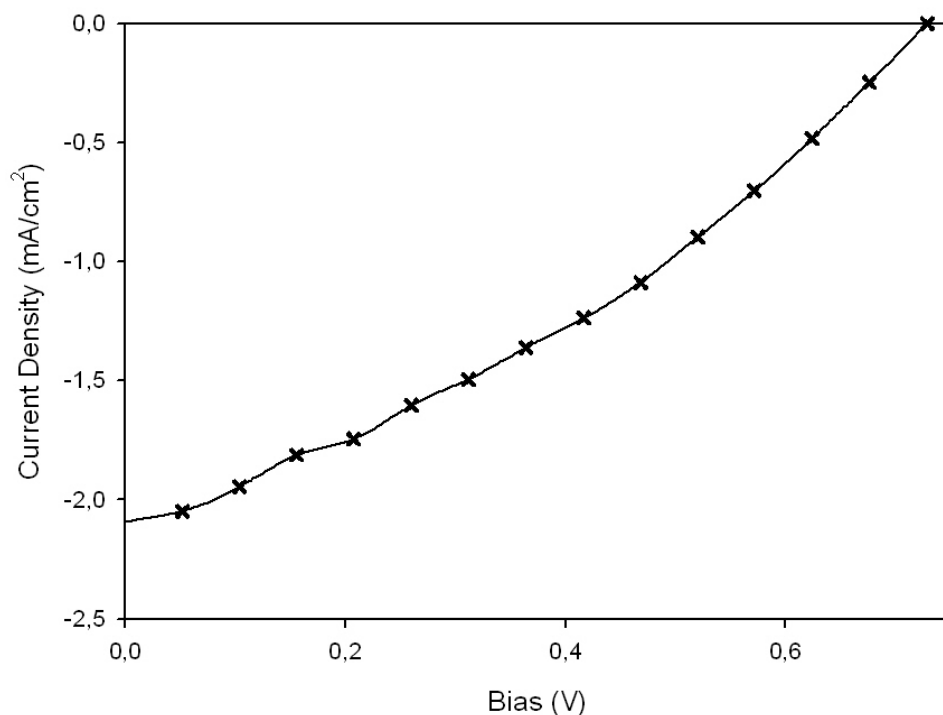


Figura 30. Curva J/V del dispositivo con maggior efficienza.

Nella tabella 2 sono riportati i parametri elettrici delle celle preparate.

Cella	$J_{sc}(\text{mA}/\text{cm}^2)$	$V_{oc}(\text{V})$	FF (%)	PCE (%)
<i>P3HT, PCBM</i>	1.37	0.47	32.9	0.85
<i>P3HT, Trimer</i>	0.89	0.44	23.9	0.37
<i>P3HT, Trimer, PCBM</i>	2.08	0.72	24.3	1.47
<i>Trimer, PCBM</i>	0.14	0.32	45.7	0.08

Tabella 2. Risultati ottenuti dalle celle fotovoltaiche testate.

I risultati ottenuti per il trimero sono estremamente incoraggianti; si può infatti notare come il trimero funzioni meglio da elettrone-attrattore e, in miscela con il P3HT e il PCBM, fornisca un'efficienza superiore alla cella di riferimento.

2.8 CONCLUSIONI

In questo lavoro di tesi si sono ottenuti risultati importanti verso l'ottimizzazione e la produzione di celle fotovoltaiche polimeriche con architettura BHJ.

Il primo obiettivo che ci si è posti contemplava la sintesi di una nuova unità tiofenica contenente benzotriadiazolo, in maniera da poter eliminare l'utilizzo di fullerene e suoi derivati ed evitare i problemi di disomogeneità sulla superficie delle celle.

La sintesi è stata condotta couplando due monomeri opportunamente preparati in precedenza, ottenendo come risultato finale un trimero solubile nei comuni solventi organici e dalla buona filmabilità.

Dato che il trimero ottenuto può sia trasportare gli elettroni che le buche positive sono state costruite diverse celle fotovoltaiche BHJ per vedere quali fossero le architetture che fornivano le efficienze più alte. Si è notato che il trimero tende a funzionare da elettrone-attrattore, caratteristica conferitagli dalla presenza del benzotriadiazolo. Infatti, la cella con il PCBM anch'esso elettrone-attrattore, è quella con l'efficienza più bassa. I risultati ottenuti sono particolarmente incoraggianti, dimostrando come il trimero addizionato con PCBM e P3HT renda circa il doppio della cella di riferimento.

3. PARTE SPERIMENTALE

3.1 SINTESI DEL 3-[6-(p-METOSSIFENOSSI)ESIL]TIOFENE (T6P)

Preparazione del reattivo di Grignard

In un pallone a tre colli si pongono 60 g di 1-bromo-6-(p-metossifenossi)esano [B6P] (209 mmol) e 5.25 g di Mg (216 mmol), dopo una serie di cicli vuoto-azoto. Successivamente, si fanno sgocciolare per 15 minuti 450 mL di etere etilico anidro, sotto agitazione ed in atmosfera di Ar. Si lascia a riflusso per 5 ore.

Reazione di coupling

In un secondo pallone a 3 colli si prepara una soluzione di 17.1 mL (177 mmol) di 3-bromotiofene e 169.8 mg (0.309 mmol) di catalizzatore Ni(dppp)Cl₂ in 30 mL di etere etilico anidro, verificando che la temperatura si mantenga sempre inferiore a -10°C, utilizzando un criostato a circolazione di liquido.

Si lascia raffreddare il primo pallone a temperatura ambiente e si fa sgocciolare lentamente il reattivo di Grignard nel secondo pallone. Si porta a riflusso e si lascia reagire per 16 ore in atmosfera inerte e sotto agitazione. Si lascia raffreddare a temperatura ambiente, si versa la miscela di reazione in 900 mL di HCl al 2%, mantenendo l'agitazione per 20 minuti e successivamente si estrae la fase acquosa con etere etilico. La fase organica viene poi lavata con H₂O distillata, anidrificata con MgSO₄ e, dopo aver eliminato il solvente a pressione ridotta, si ottengono 51.6 g di prodotto grezzo. Esso viene ricristallizzato con etere di petrolio (2 x 450 mL) ottenendo 27.12 g di T6P puro con una resa effettiva del 52%. Si verifica la presenza del prodotto desiderato tramite analisi TLC su SiO₂ utilizzando come eluente n-eptano:etere etilico in rapporto 9:1. P.f. (41.6-42.2°C).

¹H-NMR (CDCl₃, ppm): δ 7.25 (dd, 1H); 6.95 (m, 2H); 6.82 (s, 4H); 3.90 (t, 2H); 3.77 (s, 3H); 2.65 (t, 2H); 1.85-1.30 (m, 8H).

FT-IR (cm⁻¹): 3103 (ν C-H in α al tiofene), 3070 (ν C-H in β al tiofene), 3060, 3046 (ν C-H anello benzenico), 2996 (ν_{as} C-H metile), 2934 (ν_{as} C-H metileni), 2856 (ν_s C-H metile), 2833 (ν_s C-H metileni), 1591 (deformazione fenile sul piano), 1508 (ν_{as} C=C tiofene), 1465 (ν_s C=C

tiofene), 1390 (deformazione metile), 1180 (ν_{as} C-O-C), 1039 (ν_{s} C-O-C), 824 (γ C-H benzene), 774 (γ C-H tiofene 3-sostituito).

3.2 SINTESI DEL 3-(6-BROMOESIL)TIOFENE (T6Br)

In una beuta contenente 63 mL di HBr al 48% si sgocciolano lentamente 87 mL (0.920 mol) di anidride acetica, raffreddando in bagno di acqua e ghiaccio.

Successivamente si versa la soluzione in un pallone contenente 26.8 g (92.1 mmol) di T6P e si scalda a 90°C per 24 ore.

Raffreddata la soluzione a temperatura ambiente, si aggiungono 420 mL di H₂O distillata e ghiaccio e si estrae con etere di petrolio. La fase organica viene successivamente lavata con 450 mL di soluzione satura di NaHCO₃ e con H₂O distillata fino a neutralità. Si anidrifica con MgSO₄, si filtra e si evapora il solvente a pressione ridotta.

Il grezzo di reazione pesa 19.5 g e la purificazione avviene tramite colonna cromatografica (n-eptano/etere etilico 9:1), ottenendo 11.9 g di T6Br puro, con una resa totale pari al 52%.

¹H-NMR (CDCl₃, ppm): δ 7.22 (dd, 1H); 6.90 (m, 2H); 3.40 (t, 2H); 2.62 (t, 2H); 1.98-1.25 (m, 8H).

FT-IR (cm⁻¹): 3104 (ν C-H in α al tiofene), 3068 (ν C-H in β al tiofene), 2930 (ν_{as} C-H metileni), 2854 (ν_{s} C-H metileni), 1505 (ν_{as} C=C tiofene), 1461 (ν_{s} C=C), 775 (γ C-H tiofene 3-sostituito), 645, 560 (ν C-Br).

3.3 SINTESI DEL 3-(6-METOSSIESIL)TIOFENE (T6OMe)

In un pallone da 100 mL si aggiungono 82 mL di una soluzione 0,3 M di T6Br in metanolo anidro e si aggiungono 13 mL di una soluzione di MeONa al 30% sempre in metanolo e si lascia a riflusso per 2 h. Trascorso questo tempo si aggiungono nuovamente 13 mL di una miscela al 30% di MeONa in MeOH e si lascia riflussare per altre 2 h.

Dopo raffreddamento a temperatura ambiente, la soluzione viene versata in 1 L di H₂O ed estratta con etere etilico (4 x 250 mL).

Si ottengono 4,57 g di prodotto per una resa pari al 93%.

¹H-NMR (CDCl₃, ppm): δ 7.22 (dd, 1H); 6.90 (m, 2H); 3.40 (t, 2H); 3.28 (s, 3H); 2.62 (t, 2H); 1.98-1.25 (m, 8H).

FT-IR (cm⁻¹): 3103 (ν C-H in α al tiofene), 3050 (ν C-H in β al tiofene), 2930 (ν_{as} C-H metileni), 2856 2854 (ν_s C-H metileni), 1537 (ν_{as} C=C tiofene), 1461 (ν_s C=C), 1387 (def. CH₃), 1118 (ν C-O-C), 773,684 (γ C-H tiofene 3-sostituito), 727 (rocking CH₃).

3.4 SINTESI DEL 2-BROMO-3-(6-METOSSIESIL)TIOFENE (BT6OMe)

In un pallone a 3 colli si aggiungono 4,57 g (23 mmol) di T6OMe e 23,4 ml di DMF e attraverso un imbuto sgocciolatore si aggiungono 4,09 g di NBS (23 mmol) in 23,4 ml di DMF. L'aggiunta viene fatta a -20° C e in atmosfera inerte. Terminata l'aggiunta si lascia la soluzione per una notte a temperatura ambiente.

Si versa la soluzione in 1 L di soluzione mezza satura di NaCl e si estrae con eptano (5x200 mL) si lava con KHCO₃ al 5% e con H₂O fino a neutralità. Si anidrifca la soluzione e si porta a secco.

Si ottengono 5,94 g di prodotto grezzo che vengono purificati tramite colonna cromatografica (n-eptano/etere etilico 9:1), ottenendo 3.37 g di BT6Br puro, con una resa totale pari al 52%.

¹H-NMR (CDCl₃, ppm): δ 7.22 (d, 1H); 6.90 (d, 1H); 3.40 (t, 2H); 3.28 (s, 3H); 2.62 (t, 2H); 1.98-1.25 (m, 8H).

FT-IR (cm⁻¹): 3105 (ν C-H in α al tiofene), 3050 (ν C-H in β al tiofene), 2976(ν_{as} C-H metile), 2930 (ν_{as} C-H metileni), 2857(ν_s C-H metileni), 2826 (ν_s C-H metile), 1539(ν_{as} C=C tiofene), 1460 (ν_s C=C), 1387 (def. CH₃), 1119 (ν C-O-C), 991 (ν C-Br), 829 (γ C-H 2,3-tiofene disostituito) , 715 (rocking CH₃).

3.5 SINTESI DEL 4,7-DIBROMO-2,1,3-BENZOTIADIAZOLO (DBBTZ)

In un pallone a 3 colli si pongono 6,8 g (0,050 mol) di benzotiadiazolo in HBr e viene quindi aggiunta goccia a goccia in 1 ora una soluzione composta da 8 ml di Br₂ e 75 ml di HBr. Si lascia a riflusso per 6 ore sotto agitazione. Una volta fatta raffreddare la miscela di reazione a temperatura ambiente, si aggiunge una punta di spatola di sodio tiosolfato.

Il precipitato viene purificato per cristallizzazione prima in etanolo e successivamente in una miscela di cloroformio ed eptano 1:1. Si ottengono 4,26 g di prodotto per una resa pari al 29%.

¹H-NMR (CDCl₃, ppm): δ 7.78 (s, 2H)

FT-IR (cm⁻¹): 2917 (ν C-H), 1650 (ν C=N), 1586 (def. anello benzenico sul piano), 1475 (ν-C=C- anello benzenico), 1184 (δ C-H), 874 (ν N-S), 487 (ν C-Br).

3.6 SINTESI DEL TRIMERO 4,7-BIS[3-(6-METOSSIESIL)-2-TIENIL]-2,1,3-BENZOTIADIAZOLO (TBT)

Preparazione del reattivo di Grignard

In un pallone a tre colli da 50 mL si pongono 1.816 g di 2-bromo-3-(6-metossiesil)tiofene [BT6OMe] (6.52 mmol) in 8 mL di THF anidro e 0,234 g di Mg (9.6 mmol) in 2 mL di THF, dopo una serie di cicli vuoto-azoto. Per agevolare la formazione del reattivo si aggiunge una punta di spatola di KI e I₂. Si mantiene a riflusso sotto agitazione ed in atmosfera di Ar per un giorno.

Reazione di coupling

In un secondo pallone a 3 colli da 100 mL si prepara una soluzione con 15 mL di THF anidro, 0.756 g di dibromobenzotiadiazolo (2,57 mmol) e 35 mg (0.066 mmol) di catalizzatore Ni(dppp)Cl₂ e si aggiunge il reattivo di Grignard via cannula. Si lascia a riflusso per 2 giorni sempre in atmosfera inerte e sotto agitazione.

Terminata la reazione si trasferisce il tutto in una beuta contenente 200 mL di HCl al 2% e si estrae con etere etilico (6x70 mL). La soluzione viene portata a neutralità e successivamente anidrificata e portata a secco a pressione ridotta.

Si ottengono 1,996 g di grezzo i quali vengono purificati tramite colonna cromatografica (n-eptano/THF 9:1), si ottengono 0,26 g del trimero puro per una resa del 20%.

¹H-NMR (CDCl₃, ppm): δ 7.75 (s, 2H); 7.26 (d, 1H); 6.94 (d, 1H); 3.40 (t, 2H); 3.28 (s, 3H); 2.62 (t, 2H); 1.98-1.25 (m, 8H).

¹³C-NMR (CDCl₃, ppm): δ 151.48; 142.16; 135.74; 128.71; 128.22; 125.49; 125.24; 72.82; 58.48; 30.63; 30.30; 29.20; 28.68; 25.16.

FT-IR (cm⁻¹): 3095 (ν C-H in α al tiofene), 3062 (ν C-H in β al tiofene), 2931 (ν_{as} -CH₂-), 2857 (ν -CH₂-); 1681 (ν C=N), 1508 (ν_{as} C=C tiofene), 1475 (ν-C=C-anello benzenico), 1450 (ν_s C=C tiofene), 1389 (def. CH₃), 1158 (δ C-H benzene), 1119 (ν C-O-C), 861 (ν-N-S), 831 (γ C-H 2,3-tiofene disostituito), 725 (rocking-CH₂-).

Massa (m/z , ES^-): 527 ($m-1$).

3.7 REALIZZAZIONE DELLE CELLE FOTOVOLTAICHE

3.7.1 Realizzazione dell'anodo tramite etching superficiale

L'anodo, che permette il drenaggio delle cariche positive, è costituito da un sottile film di ITO, caratterizzato da una bassa resistenza (circa 20Ω) ed un'elevata trasparenza ($>90\%$ a 50nm di spessore). Utilizzando vetrini di dimensioni di 1,5 x 1,5 cm su cui è depositato uno strato uniforme di ITO sull'intera superficie, si protegge, tramite l'uso di scotch, un'area di 0.5 x 0.5 cm, e si tratta con una soluzione di HCl 10% a $60^\circ C$ per 15 minuti (etching), che permette di rimuovere l'ITO in eccesso. I vetrini vengono poi sottoposti a bagno di ultrasuoni in acetone per 15 minuti, fornendo un trattamento fisico in grado di omogenizzare la struttura della superficie.

Si sottopongono poi i vetrini ad un trattamento basico ossidante (RCA), attraverso il quale si effettua un'accurata pulizia e si attiva lo strato superficiale dell'ossido di indio e stagno. Li si immerge in una soluzione costituita da 20 ml di H_2O distillata e 1 ml di NH_3 33%, si riscalda a bagnomaria fino a $60^\circ C$, ed a questo punto si aggiungono 4 ml di H_2O_2 37% e si lascia reagire per 20 minuti. I vetrini vengono poi sciacquati con H_2O e alcol isopropilico, ed asciugati in flusso d'azoto. Questi trattamenti aggressivi diminuiscono la resistenza dell'ITO di circa 3Ω .

3.7.2 Deposizione del film di PEDOT:PSS

La soluzione commerciale di PEDOT:PSS in acqua viene diluita 1:1 con alcol isopropilico. Dopo 15 minuti al sonificatore, per favorire la completa miscelazione, si procede con la filtrazione sottovuoto tramite filtro Gooch 2. Il PEDOT:PSS viene steso sulla cella tramite l'ausilio del DoctorBlade. E' costituito da una lama regolabile tramite due manopole, che permettono di calibrare la distanza della lama dal vetrino. Una volta steso il film, il solvente viene lasciato asciugare in flusso di azoto e poi si procede con un primo trattamento termico sottovuoto in pistola termica a $120^\circ C$ per 2 ore.

3.7.3 Realizzazione dello strato fotoattivo

Sono state preparate 4 blend per verificare quale fosse il miglior strato attivo per le celle.

Le 4 blend sono state così preparate:

- Trimero (10 mg), P3HT (10 mg), o-diclorobenzene (1 ml)
- Trimero (10 mg), PCBM (10 mg), o-diclorobenzene (1 ml)
- Trimero (10 mg), P3HT (10 mg), PCBM (10 mg), o-diclorobenzene (1 ml)
- P3HT (10 mg), PCBM (10 mg), o-diclorobenzene (1 ml)

L'ultima è la cella di riferimento.

Le blend sono state deposte tramite DoctorBlade ed è stato eseguito un trattamento termico a 150°C sotto vuoto in pistola termica per 20 minuti, per consentire il conseguimento di un migliore ordine strutturale dei film.

3.7.4 Realizzazione del catodo di alluminio

Il catodo è costituito da un sottilissimo strato di alluminio, depositato tramite uno strumento che permette di ottenere strati di circa 100 nm di spessore, attraverso l'evaporazione di una piccola quantità di Al depositata su un crogiolo di tungsteno (collegato ad una corrente intensa), sotto un vuoto molto spinto dell'ordine di 10^{-6} – 10^{-7} mbar. Si protegge la parte delle celle su cui non si vuole depositare il catodo mediante realizzazione di una mascherina di carta sagomata, e poi le si inserisce all'interno dell'evaporatore, quindi seguendo le procedure standard, si fa evaporare l'alluminio. Prima di rimuovere i vetrini dallo strumento si attendono circa 15 minuti per garantire il ripristino della pressione ambiente. I vetrini così realizzati possono essere subito misurati e vengono conservati in atmosfera inerte.

Strumentazione utilizzata

- Spettrofotometro FT-IR: Perkin Elmer Spectrum One
- Spettrofotometro UV-Vis-Nir: Perkin Elmer Lambda 19
- NMR: Varian Mercury Plus, 400 MHz
- Massa: ESI WatersMicromass ZQ 4000
- Multimetro Keithley 2401
- Solar simulator Abet Technologies LS-150 XE
- Profilometro Sentech FTP

BIBLIOGRAFIA

¹ P. Costa Bizzarri, C. Della Casa, M. Lanzi, *La Chimica e l'Industria*, 82 (2000) 929.

² J. Roncali, *Chem. Rev.* 92 (4) (1992) 711.

³ Y. Miyazaki, T. Yamamoto, *Synth. Met.* 64 (1994) 69.

⁴ R. Sugimoto, S. Takeda, H. B. Gu, K. Yoshino, *Chem. Express I* (1989) 635.

⁵ R. D. McCullough, *Adv. Mat.* 10 (2) (1998) 93.

⁶ T. A. Chen, R. D. Rieke, D. Renben, *J. Am. Chem. Soc.*, 117 (1995) 233.

⁷ J. H. Hou, H. Y. Chen, S. Zhang, G. Li, Y. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (48) (2008) 16144.

⁸ J. A. Mikzoyannidis, M. M. Stylianakis, P. Suresh, P. Balzaju, G. D. Sharma, *Organic, Electronics*, 10 (2009) 1320.